

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 753**

51 Int. Cl.:

B01J 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2008 PCT/US2008/011607**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2009 WO09054889**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2008 E 08842160 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2207618**

54 Título: **Catalizadores de metallocenos y su uso en procedimientos de polimerización**

30 Prioridad:

22.10.2007 US 999903 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.07.2017

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 SAN FELIPE SUITE 1950
HOUSTON, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**RIX, FRANCIS, C.;
LI, DONGMING;
LUE, CHING-TAI;
KUO, CHI-I;
GOODE, MARK, G.;
ZILKER, JR., DANIEL, P. y
KWALK, TAE, HOON**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 624 753 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de metallocenos y su uso en procedimientos de polimerización

Campo de la invención.

5 La presente invención se refiere a procedimientos para polimerizar olefina (u olefinas) para producir polímeros que tengan propiedades mejoradas. También, la invención se dirige a un compuesto catalizador y sistema catalizador de metalloceno para uso en la polimerización de olefina (u olefinas) para producir polímeros que tengan propiedades mejoradas. En particular, la invención se dirige a sistemas catalizadores de metalloceno puenteado cíclico, a su uso en un procedimiento de polimerización, y a productos producidos a partir de los mismos.

Antecedentes de la invención

10 La procesabilidad es la capacidad de procesar y conformar de forma económicamente viable a un polímero uniformemente. La procesabilidad implica elementos tales como la facilidad con que fluye el polímero, resistencia a la fusión y si el extruido no está libre o no de distorsión. Los típicos polietilenos catalizados con metalloceno (mPE) son algo más difíciles de procesar que los polietilenos de baja densidad (LDPE) fabricados en un procedimiento de polimerización a alta presión. Generalmente, los mPE requieren más potencia motor y producen mayores presiones
15 en la extrusora para que coincidan con la velocidad de extrusión de las LDPE. Los mPE típicos también tienen una menor resistencia a la fusión lo cual, por ejemplo, afecta negativamente a la estabilidad de la burbuja durante la extrusión de película soplada, y son propensos a la fractura por fusión a velocidades de cizallamiento comerciales. Por otra parte, sin embargo, los mPE exhiben superiores propiedades físicas en comparación con los LDPE.

20 No es inusual en la industria añadir varios niveles de un LDPE a un mPE para aumentar la resistencia a la fusión, para aumentar la sensibilidad al cizallamiento, es decir, para aumentar el flujo a velocidades de cizallamiento comerciales; y para reducir la tendencia a la fractura por fusión. Sin embargo, estas mezclas tienen generalmente malas propiedades mecánicas en comparación con mPE puro.

25 Tradicionalmente, los catalizadores de metalloceno producen polímeros que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares. Los polímeros de distribución estrecha de pesos moleculares tienden a ser más difíciles de procesar. Cuanto más ancha es la distribución de pesos moleculares del polímero, más fácil será procesar el polímero. Una técnica para mejorar la procesabilidad de los mPE es ensanchar la distribución de pesos moleculares (MWD) de los productos mezclando dos o más mPE con pesos moleculares significativamente diferentes, o cambiando a un catalizador o mezcla de catalizadores de polimerización que produzcan polímeros de MWD ancha.

30 En la técnica, se han mostrado características específicas del compuesto de catalizador de metalloceno que producen polímeros que son más fáciles de procesar. Por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 5.281.679 trata compuestos catalizadores de metalloceno donde el ligando es sustituido con un sustituyente que tiene un átomo de carbono secundario o terciario para la producción de polímeros de distribución de pesos moleculares más ancha. La patente de EE.UU. n.º 5.470.811 describe el uso de una mezcla de catalizadores de metalloceno para producir polímeros de procesamiento fácil. También, la patente de EE.UU. n.º 5.798.427 aborda la producción de polímeros
35 que tienen procesabilidad mejorada utilizando un compuesto de catalizador de metalloceno donde los ligandos son ligandos de indenilo específicamente sustituidos.

40 La patente de EE.UU. n.º 6.339.134 (Crowther et al.) y la patente de EE.UU. n.º 6.388.115 (Crowther et al.), describen un compuesto catalizador de metalloceno ligando representado por la fórmula $L^A L^B MQ_n$, donde MQ_n puede ser, entre otros, dicloruro de circonio y L^A y L^B pueden ser, entre otros, anillo (o anillos) o sistema (o sistemas) de anillo abiertos, acíclicos o condensados tales como ligandos de ciclopentadienilo o ligandos de tipo ciclopentadienilo, no sustituidos o sustituidos, ligandos de tipo ciclopentadienilo que contienen heteroátomos sustituidos y/o heteroátomos. Los ligandos Q incluyen radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

45 Metallocenos de ligandos particularmente útiles para mejorar la procesabilidad contienen puentes cíclicos que conectan los ligandos L^A y L^B . Los catalizadores soportados preparados a partir de estos metallocenos, tal como se informa en la patente de EE.UU. n.º 6.339.134 (Crowther et al.) y en la patente de EE.UU. n.º 6.388.115 (Crowther et al.), experimentan bajas productividades (máx. prod. = 1.066 g de polímero/g soportados de cat. · h) en polimerizaciones en fase gaseosa.

50 Los metallocenos, con puentes cíclicos que conectan los ligandos L^A y L^B , que contienen dos grupos eliminables de metilo, han sido soportados en diferentes combinaciones portador/activador en WO 03/064433, WO 03/064433 y en la publicación de la solicitud de patente de los EE.UU. n.º 2005-049140.

55 La publicación PCT n.º WO 03/064433 (Holtcamp, M. W.), se refiere a compuestos activadores de catalizadores de polimerización que son neutros o iónicos e incluyen un átomo del Grupo 13, preferiblemente boro o aluminio, unido al menos a un ligando heterocíclico halogenado o parcialmente halogenado. La publicación indica que tales compuestos activadores pueden usarse para activar composiciones de catalizador de metalloceno. Dos metallocenos, con puentes cíclicos que conectan los ligandos L^A y L^B se examinaron por separado con este activador en solución. Estos fueron ciclotetrametilensilil(tetrametilciclopentadienil)(indenil)dimetil-circonio

("(C₄H₈)Si(C₅Me₄)(C₉H₇)ZrMe₂") y ciclotrimetilensilil(tetrametilciclopentadienil)(indenil)dimetil-circonio ("(C₃H₆)Si(C₅Me₄)(C₉H₇)ZrMe₂"). Estas combinaciones activadoras de metaloceno experimentaban baja actividad (la actividad máxima era de 393 g de polímero/mmol de cat. · h). No se dieron ejemplos de estos metalocenos soportados sobre un portador.

5 La publicación de patente de EE.UU. n.º 2005-049140 (Holtcamp, M. W.), se refiere a un sistema de soporte activador de catalizador de polimerización que emplea dialuminoxanos en combinación con boranos que contienen grupos arilo halogenados y sílice deshidratada. Se examinó un metaloceno con un puente cíclico que conecta los ligandos L^A y L^B con este activador en una polimerización en suspensión: ciclotetrametilensilil(tetrametilciclopentadienil)(indenil)dimetil-circonio ("(C₄H₈)Si(C₅Me₄)(C₉H₇)ZrMe₂").

10 La publicación PCT n.º WO 03/064435 ("Holtcamp") se refiere a compuestos activadores de catalizadores de polimerización que emplean combinaciones de diol y compuestos de metal del grupo 13 y arilo halogenado. Dos metalocenos, con puentes cíclicos que conectan ligandos L^A y L^B se examinaron por separado con este activador en solución. Estos fueron ciclotetrametilensilil(tetrametilciclopentadienil)(indenil)dimetil-circonio ("(C₄H₈)Si(C₅Me₄)(C₉H₇)ZrMe₂") y ciclotrimetilensilil(tetrametilciclopentadienil)(indenil)dimetil-circonio ("(C₃H₆)Si(C₅Me₄)(C₉H₇)ZrMe₂"). Estas combinaciones activadoras de metaloceno se examinaron en solución y experimentaban baja actividad (la actividad máxima era de 37,8 g de polímero/mmol de cat. · h). No se dieron ejemplos de estos metalocenos soportados sobre un portador.

Los complejos hipotéticos de bis-indenil-zirconoceno-dimetilo que emplean puentes de silicio cíclicos se mencionan en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. n.º 2007-055028 A1 (Casty, G., et al.), publicación de la solicitud de patente EE.UU. n.º 2004-220359 A1 (Abhari, R., et al.), publicación de la solicitud de patente de EE.UU. n.º 2004-152851 A1 (Weng, W., et al.), WO 2004/046214 A2 (Jiang, P., et al.), WO 2004/026923 A2 (Arjunan, P., et al.), WO 2004/026921 A1 (Brant, P., et al.), WO 2002/002575 A1 (Kuchta, M., et al.). Estos metalocenos no se prepararon.

Compendio de la invención

25 Esta invención se refiere generalmente a procedimientos de polimerización que utilizan un catalizador de metaloceno puenteado cíclico para producir productos poliméricos que tienen propiedades mejoradas.

En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la neblina pelicular de un polímero, comprendiendo dicho procedimiento: i) formar un polímero polimerizando etileno, un monómero de olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono y, opcionalmente, uno o más monómeros de olefinas que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, en condiciones de polimerización en fase gaseosa, en presencia de un sistema catalizador que comprende un metaloceno puenteado cíclico activado por un activador, comprendiendo el activador un aluminoxano, un aluminoxano modificado, o una mezcla de los mismos, y un soporte, en donde el metaloceno puenteado cíclico es ciclotetrametilensilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)dimetil-circonio; y ii) mezclar 1 a 50 % en peso del producto polimérico con otro polímero que comprende monómeros de olefinas que tienen de 2 a 30 átomos de carbono.

También, se describen compuestos catalizadores de metaloceno puenteados mejorados que tienen un puente cíclico, sistemas catalizadores que comprenden estos compuestos, y procedimientos de polimerización que utilizan estos compuestos.

40 Se proporciona un sistema de catalizador de polimerización de olefinas que comprende un metaloceno puenteado cíclico, L^A(R'SiR')L^BZrQ₂, activado por un activador, comprendiendo el activador un aluminoxano y soportado por un portador.

El metaloceno puenteado cíclico, L^A(R'SiR')L^BZrQ₂, está comprendido por L^A y L^B conectados entre sí con un puente cíclico de silicio, R'SiR', donde cada R' son independientemente sustituyentes hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituidos que están conectados entre sí para formar un anillo silaciclo. Cada uno de los ligandos está unido a un átomo de zirconio. Los ligandos L^A y L^B son ligandos de ciclopentadienilo no sustituidos o sustituidos como se describe por la fórmula (C₅H_{4-d}R_d), donde d es un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 o 4 y R es hidrógeno, un sustituyente hidrocarbilo, un sustituyente hidrocarbilo sustituido o un sustituyente heteroátomo. Los dos grupos Q eliminables son ligandos lábiles de hidrocarbilo o de hidrocarbilo sustituido.

50 Los términos "soporte" o "portador" se usan indistintamente y son cualquier material de soporte, preferiblemente un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros portadores incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno-divinilbenceno o compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas, o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de los mismos.

55 El sistema catalizador puede formarse combinando primero el activador con el soporte, y luego añadir a ello el L^A(R'SiR')L^BZrQ₂.

Una ventaja de este catalizador de polimerización es una productividad mejorada con relación a otras

combinaciones de catalizador de metalloceno puenteado cíclico/activador/soporte en procedimientos en suspensión o en fase gaseosa.

5 El sistema catalizador se utiliza en la fabricación de un polímero que comprende, como monómeros, etileno, un monómero de olefina que tenga de 3 a 8 átomos de carbono y, opcionalmente, uno o más monómeros de olefinas que tengan de 2 a 30 átomos de carbono tales como hexano o buteno. Su uso puede ser para controlar el índice de fusión del producto, para controlar la distribución de pesos moleculares, o para controlar la neblina de película. El producto polimérico puede tener una densidad de 0,910 a 0,945 g/cm³, o de 0,915 a 0,935 g/cm³.

10 El sistema catalizador puede utilizarse para producir un producto polimérico con una distribución ancha o bimodal en peso molecular o índice de fusión, en un solo reactor, que comprende, como monómeros, etileno, un monómero de olefina que tenga de 3 a 8 átomos de carbono y, opcionalmente, uno o más monómeros de olefinas que tengan de 2 a 30 átomos de carbono, cambiando la relación de comonómero, terpolímero o polímero de una manera controlada. El sistema catalizador puede utilizarse para producir un producto polimérico con una distribución ancha o bimodal en densidad en un solo reactor, que comprende, como monómeros, etileno, un monómero de olefina que tenga de 3 a 8 átomos de carbono y, opcionalmente, uno o más monómeros de olefinas de 2 a 30 átomos de carbono, de una manera controlada. Los monómeros pueden ser etileno y buteno. Los monómeros pueden ser etileno, buteno y de otro monómero de olefina que tenga de 2 a 30 átomos de carbono.

15 El producto polimérico puede tener una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) no mayor de 4,2, o de 3,6 a 4,2.

20 En otro aspecto, se proporciona un uso de una cantidad minoritaria, 1 % a 50 % en peso, o 5 a 20 % en peso, de un polímero que comprende, como monómeros, etileno, un monómero de olefina que tenga de 3 a 8 átomos de carbono, y opcionalmente uno o más monómeros de olefinas que tengan de 2 a 30 átomos de carbono producidos utilizando L^A(R^SSiR')L^BZrQ₂ como catalizador, para mezclar con otro polímero que comprende monómeros de olefinas que tengan de 2 a 30 átomos de carbono, para mejorar la neblina de película.

25 En una realización, se describe la fabricación de un catalizador soportado de metalloceno puenteado cíclico de alta productividad para la producción de polímeros a partir de etileno y otras olefinas. En una realización, el catalizador de metalloceno puenteado cíclico comprende (CH₂)₄Si(C₅Me₄)(C₅H₄)Zr(CH₃)₂, metil aluminoxano y sílice (tamaño medio de partícula de 40 μm, superficie específica media de 300 m²/g, deshidratada a 600 °C). Este sistema catalizador fue muy productivo para la fabricación de copolímeros de etileno y buteno en un procedimiento en fase gaseosa. La productividad de al menos 1.786 g de polímero/(g de cat. · h) o superior, a 70 °C y 1,19 MPa (170 psi) de presión parcial de etileno, era mayor que cualquier productividad previamente vista para el metalloceno puenteado cíclico soportado en un procedimiento de suspensión o de fase gaseosa. Esta mayor productividad se da incluso en condiciones adversas de menores presión parcial de etileno y temperatura que en los sistemas descritos anteriormente.

Otros aspectos y características de la presente invención se harán evidentes a los expertos normales en la materia tras la revisión de la siguiente descripción de realizaciones específicas de la invención.

35 Breve descripción de los dibujos

Más adelante se describirán realizaciones de la presente invención, sólo a modo de ejemplo, con referencia a las Figuras adjuntas, en donde:

Las Fig. 1 y 2 contienen gráficos de endurecimiento por deformación de un polímero HP-LDPE LD103.09 de ExxonMobil; y un polímero producido utilizando (C₄H₈)Si(C₅Me₄)(C₅H₄)ZrMe₂ como catalizador, respectivamente.

40 La Fig. 3 es un gráfico de MFR frente a MI para polímeros de realizaciones de la presente invención y polímeros comparativos.

La Fig. 4 es un gráfico de la Contracción superficial Retramat frente a Tensión del plástico en DM para polímeros de realizaciones de la presente invención y polímeros comparativos; y

45 La Fig. 5 es un gráfico de g' frente al peso molecular para polímeros de realizaciones de la presente invención y polímeros comparativos.

Descripción detallada

50 Antes de que se divulguen y describan los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o procedimientos, debe entenderse que a menos que se indique lo contrario esta invención no está limitada a específicos compuestos, componentes, composiciones, reactivos, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metalloceno, o similares, como tales pueden variar, a menos que se especifique lo contrario. También se debe entender que la terminología utilizada en el presente documento tiene la finalidad de describir únicamente realizaciones particulares y no pretende ser limitativa.

También debe observarse que, tal como se usan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el" incluyen referentes plurales a menos que se especifique lo contrario. Así, por

ejemplo, la referencia a "un grupo eliminable" como en un resto "sustituido con un grupo eliminable" incluye más de un grupo eliminable, de tal manera que el resto puede estar sustituido con dos o más grupos de este tipo. De manera similar, la referencia a "un átomo de halógeno" como en un resto "sustituido con un átomo de halógeno" incluye más de un átomo de halógeno, de manera que el resto puede estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a "un sustituyente" incluye uno o más sustituyentes, la referencia a "un ligando" incluye uno o más ligandos, y similares.

Como se usa en el presente documento, toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos y grupos de la misma es a la NUEVA NOTACIÓN publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Decimotercera Edición, John Wiley & Sons, Inc. (1997) (reproducida allí con permiso de la IUPAC).

10 Catalizadores de metalloceno puenteado cíclico

Los catalizadores de metalloceno puenteado cíclico pueden estar comprendidos por un metalloceno puenteado cíclico, como se muestra en la ecuación I, un activador y un soporte.



15 Los metallocenos puenteados cíclicos se muestran en la ecuación I. Contienen dos ligandos L^A y L^B conectados entre sí con un puente cíclico de silicio, $R'SiR'$. Cada uno de los ligandos está unido a un átomo de zirconio. En una realización preferida, al menos un ligando está η -unido a un átomo de metal, lo más preferiblemente η^5 -unido al átomo de metal. Dos grupos eliminables Q están unidos al átomo de zirconio.

20 En una realización preferida, los ligandos L^A y L^B son ligandos de ciclopentadienilo no sustituidos o sustituidos como se describe por la fórmula $(C_5H_{4-d}R_d)$, donde d es un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 o 4, y R es hidrógeno, un sustituyente hidrocarbilo, un sustituyente hidrocarbilo sustituido o un sustituyente heteroátomo. Al menos dos grupos R, preferiblemente dos grupos R adyacentes, pueden unirse para formar una estructura de anillo. También, un grupo R de un grupo sustituyente tal como 1-butanilo puede formar un enlace sigma de carbono con zirconio.

25 Los sustituyentes hidrocarbilo están constituidos por entre 1 y 100 átomos de carbono, siendo el resto hidrógeno. Ejemplos no limitativos de sustituyentes hidrocarbilo incluyen lineales o ramificados o cíclicos: radicales alquilo; radicales alqueno; radicales alquino; radicales cicloalquilo; radicales arilo; radicales alqueno, o una combinación de los mismos. Ejemplos no limitativos incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo; ligandos terminados en vinilo que incluyen sustituyentes olefinicamente insaturados (por ejemplo, but-3-enilo, prop-2-enilo, hex-5-enilo y similares), grupos bencilo o fenilo y similares, incluidos todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares.

30 Los sustituyentes hidrocarbilo sustituidos están constituidos por entre 1 y 100 átomos de carbono, siendo el resto átomos de hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, boro, silicio, germanio o estaño. Los sustituyentes hidrocarbilo sustituidos son radicales basados en carbono. Ejemplos no limitativos de sustituyentes hidrocarbilo sustituidos, radicales trifluorometilo, trimetilsililo, radicales trimetilsilanometilo (Me_3SiCH_2).

35 Los sustituyentes heteroátomos son radicales basados en flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, boro, silicio, germanio o estaño. De este modo, los sustituyentes heteroátomos incluyen radicales de organometaloides. Ejemplos no limitativos de sustituyentes heteroátomos incluyen, radical metoxi, radical difenilamino, tioalquilo, tioalqueno, radical metiltrimetilsililo, radicales dimetilaluminio, tris(perfluorofenil)boro y similares.

40 Ejemplos no limitativos de ligandos incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de benzindenilo, ligandos de fluorenilo, ligandos de octahidrofluorenilo, incluidas versiones hidrogenadas de los mismos, por ejemplo ligandos de tetrahidroindenilo. En una realización, L^A y L^B pueden ser cualquier otra estructura de ligandos capaz de η -unión a M, preferiblemente η^3 -unión a M, y lo más preferiblemente η^5 -unión a M.

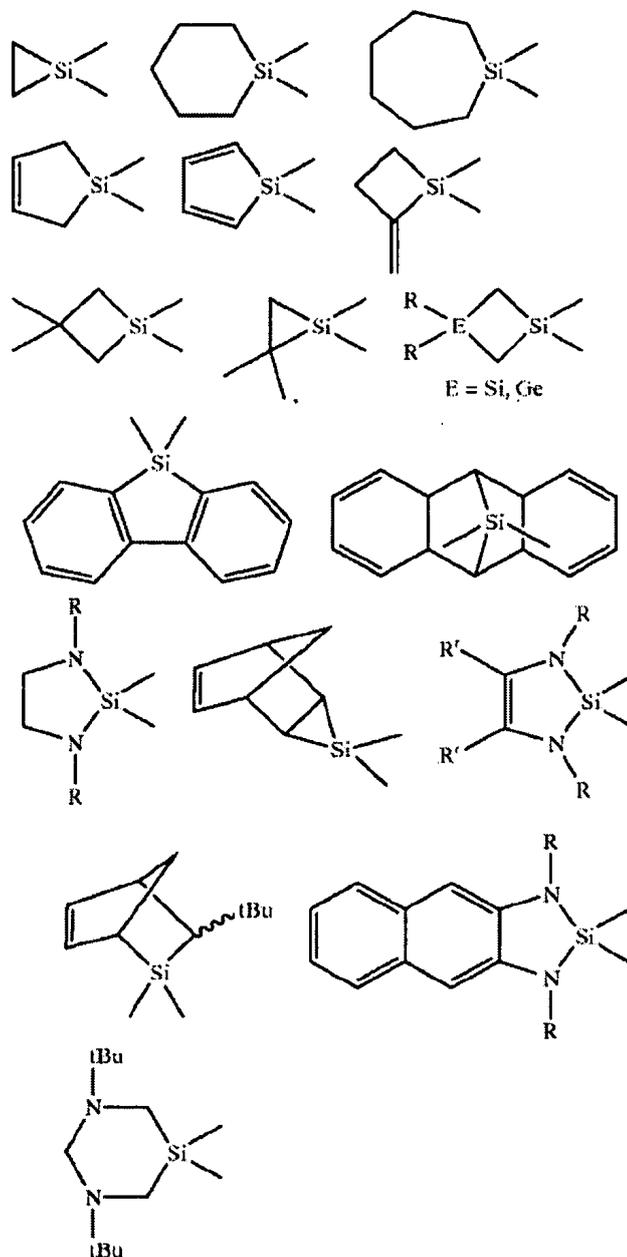
45 En otra realización, L^A y L^B pueden comprender uno o más heteroátomos, por ejemplo nitrógeno, silicio, boro, germanio, azufre y fósforo, en combinación con átomos de carbono para formar un anillo o sistema de anillo abierto, acíclico o preferiblemente condensado, por ejemplo, un ligando auxiliar de hetero-ciclopentadienilo.

En una realización, los compuestos catalizadores de metalloceno puenteado cíclico son aquellos donde los sustituyentes R en los ligandos L^A y L^B , $(C_5H_{4-d}R_d)$ de fórmula (I) están sustituidos con el mismo o diferente número de sustituyentes en cada uno de los ligandos. En otra realización, los ligandos L^A y L^B , $(C_5H_{4-d}R_d)$ de fórmula (I) son diferentes entre sí.

50 En una realización preferida, los ligandos de los compuestos catalizadores de metalloceno de fórmula (I) están sustituidos asimétricamente. En otra realización preferida, al menos uno de los ligandos L^A y L^B , $(C_5H_{4-d}R_d)$ de fórmula (I) está sin sustituir. Más preferiblemente, L^A es C_5Me_4 , donde Me es metilo, y L^B es C_5H_4 .

Los dos ligandos están unidos con un grupo como puente cíclico ($R'SiR'$) donde R' son independientemente sustituyentes hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que están conectados entre sí para formar un anillo silaciclo.

Ejemplos no limitativos de grupos como puente cíclico incluyen grupos sililo ciclo-(tri o tetra)-alquileno. Ejemplos no limitativos de grupos como puente cíclico están representados por las siguientes estructuras:



5 Preferiblemente, el anillo silaciclo es un anillo de 3-5 miembros. Más preferiblemente, el silaciclo es un anillo de 4-5 miembros. Los grupos como puente cíclico más preferidos incluyen ciclotrimetilsililo o ciclotetrametilsililo. El más preferido es el ciclotetrametilsililo.

10 Los dos grupos Q eliminables son ligandos lábiles de hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido. Q puede incluir también grupos hidrocarbilo que tienen insaturación etilénica o aromática formando de este modo un η^3 -unión con Zr. Además, dos Q pueden ser un alquilideno, o un hidrocarbilo ciclotetralado. Además, dos Q pueden ser un dieno o polieno coordinado tal como butadieno o isopreno. Preferiblemente, Q se origina a partir de butadieno o isopreno. Más preferiblemente, Q es alilo, bencilo, trimetilsilimetilo o metilo. Más preferiblemente, Q es metilo.

El compuesto catalizador de metalloceno de la invención es ciclotrimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)-(ciclopentadienil)dimetil-circonio, ciclotetrametilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)dimetil-circonio.

Activador y procedimientos de activación para los compuestos de catalizador de metalloceno

Los compuestos de catalizador de metaloceno puenteado cíclico descritos anteriormente se pueden activar con un activador que comprende un aluminoxano o el producto de un aluminoxano y un soporte o portador. Esta activación produce compuestos catalíticos capaces de polimerizar olefinas.

5 Es bien conocido en la técnica que los aluminoxanos contienen una amplia distribución de estructuras formadas a partir de la reacción de R^3A1 o mezclas de R^3A1 , donde R es hidrógeno o un hidrocarbilo similar o diferente, con agua. Esto contrasta con dialuminoxanos que tienen una estructura específica. También es bien conocido que los aluminoxanos pueden contener alanos, R^3A1 , que quedan de una reacción de hidrólisis incompleta.

10 Existen diversos procedimientos para preparar aluminoxano y aluminoxanos modificados, cuyos ejemplos no limitativos se describen en las patentes de EE.UU. n.º 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656, publicaciones europeas n.º EP A-0 561 476, EP-B1-0 279 586 y EP-A-0 594 218, y publicación PCT n.º WO 94/10180.

La activación también puede ocurrir en presencia de aluminoxanos combinados en serie o en paralelo con otros activadores capaces de transformar metalocenos puenteados cíclicos en catalizadores de polimerización olefínicos.

15 Activadores adicionales no limitativos, por ejemplo, pueden incluir un ácido de Lewis o un activador iónico no coordinante o un activador ionizante o cualquier otro compuesto que incluya bases de Lewis, alquilos de aluminio, cocatalizadores de tipo convencional o un activador/soporte y combinaciones de los mismos que puedan transformar un compuesto de catalizador de metaloceno neutro en un catión de metaloceno catalíticamente activo. Está dentro del alcance de esta invención usar aluminoxano o aluminoxano modificado como activador, y/o también utilizar
20 activadores ionizantes neutros o iónicos, tales como tetrakis-(pentafluorofenil)boro de tri-(n-butil)amonio o un precursor metaloide trisperfluorofenilboro o un precursor metaloide de trisperfluoronafitilboro que ionizaría el compuesto catalizador de metaloceno neutro.

25 En una realización, se contempla también un procedimiento adicional de activación que utiliza compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero que son capaces de producir tanto un catión catalizador de metaloceno como un anión no coordinante, y se describen en EP-A-0 426 637, EP- A-0 573 403 y la patente de EE.UU. n.º 5.387.568.

30 Los compuestos ionizantes adicionales pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado, o sólo ligeramente coordinado al ion remanente del compuesto ionizante. Tales compuestos y similares se describen en las publicaciones europeas n.º EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-A-500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, patentes de EE.UU. n.º 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124.

35 Otros activadores adicionales incluyen los descritos en WO 98/07515 tal como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil) fluoroaluminato. Las combinaciones de activadores también se contemplan en la invención, por ejemplo, aluminoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véanse por ejemplo, WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes de EE.UU. n.º 5.153.157 y 5.453.410. WO 98/09996 describe la activación de compuestos catalizadores de metaloceno con percloratos, peryodatos y yodatos que incluyen sus hidratos. WO 98/30602 y WO 98/30603 describen el uso de litio (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato). 4THF como un activador para un compuesto catalizador de metaloceno. También, procedimientos de activación tales como el uso de radiación (véase el documento EP-B1-0 615 981), oxidación electroquímica, y similares se contemplan también como procedimientos de activación con el fin
40 de transformar el compuesto o precursor catalizador de metaloceno neutro en un catión metaloceno capaz de polimerizar olefinas.

Se contempla además que se pueden combinar otros catalizadores con los compuestos catalizadores de metaloceno puenteado cíclico de las realizaciones de la presente invención. Por ejemplo, véanse las patentes de EE.UU. n.º 4.937.299, 4.935.474, 5.281.679, 5.359.015, 5.470.811 y 5.719.241.

45 En otra realización, pueden usarse uno o más compuestos catalizadores o sistemas catalizadores de metaloceno en combinación con uno o más compuestos catalizadores o sistemas catalizadores de tipo convencional. Ejemplos no limitativos de catalizadores y sistemas catalizadores mixtos se describen en las patentes de EE.UU. n.º 4.159.965, 4.325.837, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255, 5.183.867, 5.391.660, 5.395.810, 5.691.264, 5.723.399 y 5.767.031, y WO 96/23010.

50 Procedimiento de Apoyo

Los compuestos catalizadores y sistemas catalizadores de metaloceno cíclico descritos anteriormente pueden combinarse con uno o más materiales de soporte o portadores utilizando uno de los procedimientos de soporte bien conocidos en la técnica o como se describe a continuación. En la realización preferida, el procedimiento de una realización de la invención utiliza un catalizador de polimerización en una forma soportada. Por ejemplo, en una
55 realización más preferida, un compuesto catalizador o sistema catalizador de metaloceno está en una forma soportada, por ejemplo depositada sobre, unida a, puesta en contacto con, o incorporada en, adsorbida o absorbida en, o sobre, un soporte o portador.

Los términos "soporte" o "portador" se usan indistintamente y son cualquier material de soporte, preferiblemente un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros portadores incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno-divinilbenceno o compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de los mismos.

Los portadores preferidos son óxidos inorgánicos que incluyen óxidos de metal del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen magnesia, titania, zirconia, montmorillonita (EP-B1 0 511 665) y similares. También, se pueden usar combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titania y similares.

Se prefiere que el portador, lo más preferiblemente un óxido inorgánico, tenga una superficie en el intervalo de 10 a 700 m²/g, volumen de poro en el intervalo de 0,1 a 4,0 cm³/g y tamaño medio de partícula en el intervalo de 5 a 500 μm. Más preferiblemente, la superficie específica del portador está en el intervalo de 50 a 500 m²/g, volumen de poro de 0,5 a 3,5 cm³/g y tamaño medio de partícula de 10 a 200 μm. Lo más preferiblemente, la superficie específica del portador está en el intervalo de 100 a 400 m²/g, volumen de poro de 0,8 a 3,0 cm³/g y el tamaño medio de partícula es de 5 a 100 μm. El tamaño medio de poro del portador de las realizaciones de la invención puede tener un tamaño de poro en el intervalo de 1 a 100 nm (10 a 1.000 Å), preferiblemente 5 a 50 nm (50 a 500 Å), y lo más preferiblemente de 7,5 a 35 nm (75 a 350 Å).

Ejemplos de soportar los sistemas catalizadores de metaloceno de realizaciones de la invención se describen en las patentes de EE.UU. n.º 4.701.432, 4.808.561, 4.912.075, 4.925.821, 4.937.217, 5.008.228, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706, 5.346.925, 5.422.325, 5.466.649, 5.466.766, 5.468.702, 5.529.965, 5.554.704, 5.629.253, 5.639.835, 5.625.015, 5.643.847, 5.665.665, 5.698.487, 5.714.424, 5.723.400, 5.723.402, 5.731.261, 5.759.940, 5.767.032, 5.770.664, WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 y WO 97/02297.

En una realización, los compuestos catalizadores de metaloceno puenteado cíclico de las realizaciones de la invención pueden depositarse sobre los mismos o separados soportes junto con un activador, o el activador puede ser utilizado en una forma no soportada, o puede ser depositado sobre un soporte diferente de los compuestos de catalizador de metaloceno soportado de una realización de la invención, o cualquier combinación de los mismos.

Hay otros diversos procedimientos en la técnica para soportar un compuesto catalizador o sistema catalizador de polimerización de una realización de la invención. Por ejemplo, el compuesto catalizador de metaloceno puenteado cíclico de una realización de la invención puede contener un ligando unido a polímero como se describe en las patentes de EE.UU. n.º 5.473.202 y 5.770.755, el sistema catalizador de metaloceno de una realización de la invención puede secarse por pulverización como se describe en la patente de EE.UU. n.º 5.648.310, el soporte usado con el sistema catalizador de metaloceno puenteado cíclico de una realización de la invención está funcionalizado como se describe en la publicación europea n.º EP-A-0 802 203, o al menos un sustituyente o grupo eliminable se selecciona como se describe en la patente de EE.UU. n.º 5.688.880.

En una realización preferida, se proporciona un sistema catalizador de metaloceno puenteado cíclico soportado que incluye un agente antiestático o modificador de superficie que se usa en la preparación del sistema catalizador soportado como se describe en la publicación PCT n.º WO 96/11960. Los sistemas catalizadores de una realización de la invención pueden ser preparados en presencia de una olefina, por ejemplo hexeno-1.

Un procedimiento preferido para producir el sistema catalizador de metaloceno puenteado cíclico soportado de una realización de la invención se describe más adelante y se describe en los documentos WO 96/00245 y WO 96/00243. En este procedimiento preferido, el compuesto catalizador de metaloceno puenteado cíclico se suspende en un líquido para formar una solución de metaloceno y se forma una solución separada que contenga un activador y un líquido. El líquido puede ser cualquier disolvente compatible u otro líquido capaz de formar una solución o similar con los compuestos de catalizador de metaloceno puenteado cíclico y/o el activador de una realización de la invención. En la realización más preferida, el líquido es un hidrocarburo cicloalifático o aromático, más preferiblemente tolueno. Las soluciones de compuesto de catalizador de metaloceno puenteado cíclico y activador se mezclan entre sí y se añaden a un soporte poroso, o el soporte poroso se añade a las soluciones de tal manera que el volumen total de la solución de catalizador de metaloceno y la solución de activador o la solución de compuesto catalizador de metaloceno y activador es menor que cuatro veces el volumen de poro del soporte poroso, más preferiblemente menos de tres veces, incluso más preferiblemente menos de dos veces; siendo los intervalos preferidos el intervalo de 1,1 veces a 3,5 veces y lo más preferiblemente el intervalo de 1,2 a 3 veces. Otro procedimiento preferido es hacer reaccionar previamente el soporte poroso con un activador en un diluyente hidrocarbonado. La solución hidrocarbonada del metaloceno puenteado cíclico se añade más tarde para completar la preparación del catalizador.

Los procedimientos para medir el volumen total de poro de un soporte poroso son bien conocidos en la técnica. Los detalles de uno de estos procedimientos se tratan en el Volumen 1, *Experimental Methods in Catalytic Research* (Academic Press, 1968) (véanse, concretamente, las páginas 67-96). Este procedimiento preferido implica el uso de un aparato BET clásico para la absorción de nitrógeno. Otro procedimiento bien conocido en la técnica se describe

en Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, Vol. 28, n.º 3, Analytical Chemistry 332-334 (marzo de 1956).

5 La relación molar del metal del componente activador respecto al metal de los compuestos de catalizador de metaloceno puenteado cíclico soportado están en el intervalo entre 0,3:1 a 1.000: 1, preferiblemente de 20:1 a 800:1, y lo más preferiblemente de 50:1 a 500:1. Cuando el activador es un activador ionizante, tal como los basados en el anión tetrakis(pentafluorofenil)boro, la relación molar del metal del componente activador al componente metálico del catalizador de metaloceno puenteado cíclico está preferiblemente en el intervalo entre 0,3:1 a 3:1.

10 En una realización preferida, el sistema de catalizador comprende un catalizador tal como se describe en el presente documento activado por metilaluminoxano (MAO) y soportado por sílice. Mientras que convencionalmente, MAO se combina con un metaloceno y después la combinación se deposita sobre sílice, como se muestra en los ejemplos, la preferencia en el presente documento es combinar primero el activador (p. ej., MAO) y el soporte (p. ej., sílice) y luego añadir el catalizador a la combinación. También se puede usar MAO modificado (MMAO) o una combinación de MAO y MMAO.

15 En una realización de la invención, se prepolimerizan olefina (u olefinas), preferiblemente olefina (u olefinas) o alfa-olefina (o alfa-olefinas) de C₂ a C₃₀, preferiblemente etileno o propileno o combinaciones de los mismos son prepolimerizadas en presencia del sistema de catalizador de metaloceno puenteado cíclico de una realización de la invención antes de la polimerización principal. La prepolimerización puede llevarse a cabo de forma discontinua o continua en fase de gas, solución o suspensión, incluido a presiones elevadas. La prepolimerización puede tener lugar con cualquier monómero de olefina o combinación y/o en presencia de cualquier agente de control del peso molecular tal como hidrógeno. Para ejemplos de procedimientos de prepolimerización, véanse las patentes de EE.UU. n.º 4.748.221, 4.789.359, 4.923.833, 4.921.825, 5.283.278 y 5.705.578, la publicación europea n.º EP-B-0279 863 y publicación PCT n.º WO 97/44371.

20 En una realización, los catalizadores de metaloceno puenteado cíclico de realizaciones de la invención pueden combinarse con una sal de ácido carboxílico de un éster metálico, por ejemplo carboxilatos de aluminio tales como mono-, di- y tri-estearatos de aluminio, octoatos, oleatos y ciclohexilbutiratos de aluminio, como se describe en la patente de EE.UU. n.º 6.300.436.

Procedimiento de polimerización

30 Los catalizadores y sistemas de catalizadores descritos anteriormente son adecuados para su uso en procedimientos en fase gaseosa o en suspensión en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. En el procedimiento de la presente invención, el procedimiento es un procedimiento en fase gaseosa. Las temperaturas pueden estar en el intervalo de -60 °C a 280 °C, preferiblemente de 50 °C a 200 °C, y las presiones empleadas pueden estar en el intervalo de 1 atmósfera a 500 atmósferas o superiores.

35 Los procedimientos en fase gaseosa o en fase en suspensión pueden llevarse a cabo en combinación entre sí o con un procedimiento de alta presión o en solución. Particularmente se prefiere una polimerización en fase gaseosa o en fase en suspensión de una o más olefinas, siendo al menos una de las cuales etileno o propileno.

40 El procedimiento de esta descripción está dirigido hacia un procedimiento de polimerización en fase gaseosa de uno o más monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono y más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. Una realización de la invención es particularmente adecuada para la polimerización de dos o más monómeros de olefinas de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1.

45 Otros monómeros útiles en el procedimiento de las realizaciones de la invención incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros vinílicos y olefinas cíclicas. Los monómeros no limitativos útiles en una realización de la invención pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etiliden-norborneno, dicitlopentadieno y ciclopenteno.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, se produce un copolímero de etileno, donde con el etileno se polimeriza un comonómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 8 átomos de carbono en un procedimiento en fase gaseosa. En la realización más preferida, se produce un copolímero de etileno y buteno.

50 En otra realización del procedimiento de la invención, el etileno se polimeriza con dos comonómeros diferentes, uno de los cuales, opcionalmente, puede ser un dieno, para formar un terpolímero. En una realización, dos de los tres monómeros del terpolímero son buteno y etileno. En una realización, el contenido de comonómero es de 1,0 a 20,0 % en peso, o de 2,0 a 15,0 % en peso. Como se ve en el ejemplo 5 de más adelante, el uso de (C₄H₈)Si(C₅Me₄)(C₅H₄)ZrMe₂ como catalizador en la preparación de un copolímero de etileno/buteno, dio como resultado una respuesta precisa a la relación de comonómero. Es decir, el índice de fusión (MI) cambiaba rápida y bruscamente a medida que se ajustaba la relación de comonómero. También se observaron cambios de densidad. Estos cambios pueden estar asociados con la ramificación de la cadena larga. Por lo tanto, se pueden usar

5 polímeros que tienen etileno y buteno como dos de los monómeros para controlar el índice de fusión del producto. Además, los productos con una distribución ancha o bimodal en peso molecular o índice de fusión en un único reactor que usan un único catalizador podrían usarse cambiando la alimentación de comonómeros de manera controlada, produciendo así productos de polietileno con propiedades diseñadas a medida con economía de reactor único.

10 También se conoce un procedimiento de polimerización, particularmente un procedimiento en fase gaseosa o en fase de suspensión, para polimerizar propileno solo o con uno o más monómeros que incluyen etileno, y/u otras olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Los polímeros de polipropileno se pueden producir utilizando los catalizadores de metaloceno particularmente puenteados como se describe en las patentes de EE.UU. n.º 5.296.434 y 5.278.264.

15 Típicamente, en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa, se emplea un ciclo continuo en donde una parte del ciclo de un sistema reactor, una corriente de gas de ciclo, de otro modo conocida como corriente de reciclaje o medio fluidizante, se calienta en el reactor mediante el calor de polimerización. Este calor se elimina de la composición de reciclaje en otra parte del ciclo mediante un sistema de refrigeración externo al reactor. Generalmente, en un procedimiento de lecho fluidizado por gas para producir polímeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se hace circular continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente gaseosa se extrae del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se extrae del reactor y se añade monómero de nueva aportación para reemplazar el monómero polimerizado (véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n.º 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228).

20 La presión del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar de 690 kPa (100 psig) a 3.448 kPa (500 psig), preferiblemente en el intervalo de 1.379 kPa (200 psig) a 2.759 kPa (400 psig), más preferiblemente en el intervalo de 1.724 kPa (250 psig) hasta 2.414 kPa (350 psig).

25 La temperatura del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar de 30 °C a 120 °C, preferiblemente de 60 °C a 115 °C, más preferiblemente en el intervalo de 70 °C a 110 °C, y lo más preferiblemente en el intervalo de 70 °C a 95 °C.

Otros procedimientos en fase gaseosa contemplados por el procedimiento de una realización de la invención incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. n.º 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y las publicaciones europeas EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202 y EP-B-634 421.

30 En una realización preferida, el reactor utilizado en la presente invención es capaz y el procedimiento de la invención produce más de 227 kg/h (500 libras) de polímero por hora a 90.900 kg/h (200.000 lb/h) o más de polímero, preferiblemente más de 455 kg/h (1.000 lb/h), más preferiblemente más de 4.540 kg/h (10.000 lb/h), incluso más preferiblemente más de 11.300 kg/h (25.000 lb/h), aún más preferiblemente más de 15.900 kg/h (35.000 lb/h), incluso aún más preferiblemente más de 22.700 kg/h (50.000 lb/h) y lo más preferiblemente más de 29.000 kg/h (65.000 lb/h) hasta más de 45.500 kg/h (100.000 lb/h).

35 Un procedimiento de polimerización en suspensión generalmente usa presiones en el intervalo de 1 a 50 atmósferas e incluso mayores y temperaturas en el intervalo de 0 °C a 120 °C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio diluyente de polimerización líquida al que se añaden etileno y comonómeros y a menudo hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se elimina intermitente o continuamente del reactor donde los componentes volátiles son separados del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se utiliza un medio propano el procedimiento debe hacerse funcionar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. Preferentemente, se emplea un medio hexeno o un isobuteno.

40 Una técnica de polimerización conocida se denomina polimerización en forma de partícula, o un procedimiento en suspensión donde la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en la solución. Tal técnica es bien conocida en la tecnología, y se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n.º 3.248.179. Otros procedimientos en suspensión incluyen aquellos que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitativos de procedimientos en suspensión incluyen procedimientos de bucle o de tanque agitado continuos. También, otros ejemplos de procedimientos en suspensión se describen en la patente de EE.UU. n.º 4.613.484.

45 El reactor utilizado en un procedimiento en suspensión es capaz de producir más de 907 kg/h (2.000 libras) de polímero por hora, más preferiblemente más de 2.268 kg/h (5.000 lb/h) y más preferiblemente más de 4.540 kg/h (10.000 lb/h). En otra realización, el reactor de suspensión utilizado en el procedimiento de una realización de la invención produce más de 6.804 kg/h (15.000 libras) de polímero por hora, preferiblemente más de 11.340 kg/h (25.000 lb/h) hasta 45.500 kg/h (100.000 lb/h).

Ejemplos de procedimientos en solución se describen en las patentes de EE.UU. n.º 4.271.060, 5.001.205,

5.236.998 y 5.589.555.

5 Un procedimiento preferido de una realización de la invención es cuando el procedimiento, un procedimiento en fase gaseosa, se hace funcionar en presencia de un sistema de catalizador de metaloceno puenteado cíclico de una realización de la invención y en ausencia o esencialmente exento de cualquier eliminador, tal como trietilaluminio, trimetilaluminio, tri-isobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietilaluminio, de dibutilcinc y similares. Este procedimiento preferido se describe en los documentos WO 96/08520 y patentes de EE.UU. n.º 5.712.352 y 5.763.543. En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el procedimiento se hace funcionar introduciendo un compuesto de bencilo en el reactor y/o poniendo en contacto un compuesto de bencilo con el sistema catalizador de metaloceno de una realización de la invención antes de su introducción en el reactor.

10 Producto polimérico de realizaciones de la invención

Las propiedades de los polímeros se determinaron mediante los procedimientos de ensayo enumerados en la Tabla 1 o descritos en el presente documento.

Tabla 1: Procedimientos de ensayo

Propiedad	Unidades	Procedimiento
Relaciones de Índices de fusión y flujos de fusión	dg/min	ASTM D-1238
Densidad	g/cm ³	ASTM D-1505
Neblina	%	ASTM D-1003
Brillo a 45°	%	ASTM D-2457
Rendimiento a tracción	mPa	ASTM D-882
Elongación por tensión	%	ASTM D-882
Módulo secante 1 %	mPa	ASTM D-882
Impacto por caída de dardo	g/μm	ASTM D-1709 (A)
Resistencia al desgarro Elmendorf	g/μm	ASTM D-1922
Resistencia a la fusión	cN	Como se describe en la memoria descriptiva

15 El índice de ramificación de cadena larga (LCB) para la muestra completa (es decir, g'_{media}) y el índice de ramificación de la cadena larga por lámina (SLCB) (es decir, g') se describen en la patente de EE.UU. n.º 6.870.010.

Los polímeros de la presente invención pueden tener propiedades ópticas y de contracción mejoradas, como se trata además más adelante.

20 Los polímeros producidos mediante un procedimiento de una realización de la invención se pueden usar en una amplia variedad de productos y aplicaciones de uso final. Los polímeros producidos incluyen polietileno lineal de baja densidad, plastómeros, polietilenos de alta densidad, polietilenos de baja densidad, polipropileno y copolímeros de polipropileno. Los polímeros pueden estar constituidos por, al menos parcialmente, buteno, etileno y otros monómeros de olefina que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los polímeros pueden ser copolímeros de buteno y etileno, o terpolímeros de buteno, etileno y otros monómeros de olefina.

25 Los polímeros, típicamente polímeros basados en etileno, tienen una densidad en el intervalo de 0,90 g/cm³ a 0,97 g/cm³, preferiblemente en el intervalo de 0,90 g/cm³ a 0,965 g/cm³, más preferiblemente en el intervalo de 0,90 g/cm³ a 0,96 g/cm³, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0,905 g/cm³ a 0,95 g/cm³, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,910 g/cm³ a 0,945 g/cm³, y lo más preferiblemente mayor que 0,915 g/cm³ hasta aproximadamente 0,935 g/cm³.

30 La resistencia a la fusión de los polímeros producidos utilizando el catalizador de una realización de la invención es preferiblemente mayor que 4 cN, preferiblemente mayor que 5 cN y, preferiblemente menor que 10 cN. Para los fines de esta solicitud de patente y las reivindicaciones adjuntas, la resistencia a la fusión se mide con un reómetro capilar (RHEO-TESTER® 1000, Goettfert, Rock Hill, SC) junto con el aparato de resistencia a la fusión de Goettfert Rheotens (RHEOTENS® 71.97). Un cordón de fusión de polímero extruido desde la boquilla capilar se sujeta entre dos ruedas giratorias en el aparato. La velocidad de recogida se incrementa a una aceleración constante de 12 mm/s², siendo controlada por el programa WinRHEO® proporcionado por Goettfert. La fuerza de tracción máxima (en unidades de cN) alcanzada antes de que el cordón se rompa o comience a mostrar una resonancia de estiramiento se determina como la resistencia a la fusión. La temperatura del reómetro se ajusta a 190 °C. El cilindro tiene un diámetro de 12 mm. La boquilla capilar tiene una longitud de 30 mm y un diámetro de 2 mm. La masa

35

fundida de polímero se extruye por la boquilla a una velocidad del pistón de 0,49 mm/s. La velocidad de cizallamiento aparente para la masa fundida en la boquilla es, por tanto, 70 s^{-1} y la velocidad a la salida de la boquilla es de 17,5 mm/s. La distancia entre la salida de la boquilla y el punto de contacto de la rueda debe ser de 125 mm.

5 Los polímeros de las realizaciones de la presente invención tienen una combinación de pseudoplasticidad por extrusión excepcionalmente alta, sobresaliente propiedad óptica de película y excelente rendimiento de contracción. Históricamente HD-LDPE es la única familia de productos que tiene la mayoría de estos atributos. Sin embargo, la transparencia de HP-LDPE es muy inferior a los polímeros de las realizaciones de la presente invención. Los ZN-LLDPE convencionales carecen de la mayoría de estos atributos. Algunos productos de procedimiento fácil (es decir, MWD muy ancha) procedentes de procedimientos en fase gaseosa y/o en suspensión, tienen típicamente muy malas propiedades ópticas. La propiedad de contracción de estos productos convencionales es también algo insuficiente para la aplicación de contracción. El $(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrMe}_2$ se encontró que era muy eficaz para reducir la neblina de película de varios LLDPE (especialmente para un polímero fabricado utilizando (1,3-Me, n-Bu-Cp) $_2\text{ZrCl}_2$ como catalizador y para un polímero fabricado utilizando $(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$.

15 Como se muestra en la Figura 2, los polímeros de las realizaciones de la presente invención presentaban un comportamiento de endurecimiento por deformación bajo el flujo de extensión uniaxial transitoria, similar al HP-LDPE. Como se muestra en la Tabla 4, los polímeros de las realizaciones de la presente invención tienen MFR amplio (más de 100), que es indicativo de buena procesabilidad. Las películas de estos productos tienen una contracción en DT comparable o mejor que la de HP-LDPE, y propiedades ópticas similares a HP-LDPE. En comparación con un procedimiento de polimerización de etileno a alta presión, un reactor en fase gaseosa también tiene el beneficio añadido de menor coste y, en general, mayor capacidad.

20 El endurecimiento por deformación a 150 °C del Ejemplo Comparativo A (ExxonMobil LD 103.09, de Exxon Mobil Chemical Company, Houston, TX) y el Ejemplo 5 se muestra respectivamente en las Figuras 1 y 2. Las dos referencias siguientes tratan el endurecimiento por deformación de poliolefinas y el ensayo para medir el mismo: "Strain hardening of various polyolefins in uniaxial elongational flow", The Society of Rheology, Inc., J. Rheol. 47(3), 619-630 (2003); y "Measuring the transient extensional rheology of polyethylene melts using the SER universal testing platform", The Society of Rheology, Inc., J. Rheol., 49(3), 585-606 (2005).

Ensayo de contracción RETRAMAT

25 El ensayo de contracción RETRAMAT utilizado en el presente documento se basa en la NFT 54-125 y en la ASTM D 2838-95, procedimiento A. Los procedimientos DIN 53-369 e ISO/DIS 14616 sólo cubren la medición de la fuerza de contracción, pero no dan directrices sobre la medición simultánea de porcentajes de contracción. El procedimiento ASTM cubre la determinación de la tensión de retractilado del plástico y las características de retractilado relacionadas fuerza y orientación del retractilado, liberan la tensión de la película termocontraible de menos de 800 μm de espesor, mientras que el espécimen está totalmente restringido para contraerse a medida que se calienta. El procedimiento NFT 54-125 cubre el procedimiento de retractilado total, que es tanto el plástico como el procedimiento de retractilado térmico.

35 El procedimiento utilizado en el presente documento consiste en exponer dos muestras de película a una temperatura dada, durante un tiempo dado, y enfriarlas hasta temperatura ambiente, simulando lo que sucede dentro de una instalación de retractilado. Para cada muestra de ensayo, se preparan un mínimo de 10 tiras de ± 150 mm de longitud y 15 mm de anchura tanto en DM como en DT en un cortador de muestras. Las etiquetas Retramat se aplican sobre los bordes de la muestra de manera que el área de contracción del espécimen de ensayo mide exactamente 100 mm de longitud. La temperatura del horno es de 190 °C y la duración de cierre es de 45 segundos. Durante la prueba, una de las muestras está conectada a un transductor de fuerza, mientras que la otra está conectada a un transductor de desplazamiento. Un termopar permite seguir la temperatura a unos pocos milímetros desde el centro de la muestra. Los 3 parámetros (fuerza - desplazamiento - temperatura) se visualizan continuamente en el Retramat y se registran en un PC de laboratorio.

Los polímeros producidos por el procedimiento de una realización de la invención pueden tener una distribución de pesos moleculares, un peso molecular medio en peso frente al peso molecular medio en número (M_w/M_n) mayor que 1,5 a 15, particularmente mayor que 2 a 10, más preferiblemente mayor que 2,5 hasta menos de 8, y lo más preferiblemente de 3,0 a 8.

50 Los polímeros de la presente invención en una realización tienen un índice de fusión (MI) o (I_2) medido por ASTM-D-1238-E en el intervalo de 0,01 dg/min a 1.000 dg/min, más preferiblemente de 0,01 dg/min a 100 dg/min, incluso más preferiblemente de 0,01 dg/min a 50 dg/min, incluso más preferiblemente de 0,01 dg/min a 10 dg/min, y lo más preferiblemente de 0,05 dg/min a 10 dg/min.

55 Los polímeros de la invención en una realización tienen una relación de índice de fusión (I_{21}/I_2) (I_2 se mide según ASTM-D-1238-F) igual a o mayor que $49,011 \times \text{MI}^{(-0,4304)}$, más preferiblemente igual a o mayor que $57,18 \times \text{MI}^{(-0,4304)}$, como se muestra en la Figura 3.

En ciertas realizaciones, los polímeros como se describen en el presente documento pueden tener una estrecha distribución de composición caracterizada por que el valor de T75-T25 es inferior a 25, preferiblemente inferior a 20,

más preferiblemente inferior a 15 y más preferiblemente inferior a 10, en donde T25 es la temperatura a la que se obtiene el 25 % del polímero eluido y T75 es la temperatura a la que se obtiene el 75 % del polímero eluido en un experimento TREF como se describe en el presente documento. Los datos de TREF-LS informados en el presente documento se midieron utilizando un instrumento TREF de tamaño analítico (Polymerchar, España), con una columna de la siguiente dimensión: diámetro interno (ID) 7,8 mm y diámetro exterior (OD) 9,53 mm y una longitud de columna de 150 mm. La columna se rellenó con perlas de acero. Se cargaron 0,5 ml de una solución polimérica al 6,4 % (p/v) en ortodichlorobenceno (ODCB) que contenía 6 g de BHT/4 I en la columna y se enfriaron desde 140 °C a 25 °C a una velocidad de enfriamiento constante de 1,0 °C/min. Posteriormente, se bombeó ODCB a través de la columna a un caudal de 1,0 ml/min, y la temperatura de la columna se incrementó a una velocidad de calentamiento constante de 2 °C/min para eluir el polímero.

Los polímeros de una realización de la invención se mezclan y/o se coextruyen con cualquier otro polímero. Ejemplos no limitativos de otros polímeros incluyen polietilenos lineales de baja densidad producidos mediante catálisis convencional de Ziegler-Natta y/o metaloceno, elastómeros, plastómeros, polietileno de baja densidad a alta presión, polietilenos de alta densidad, polipropilenos y similares.

Los polímeros producidos por el procedimiento de una realización de la invención y mezclas de los mismos son útiles en operaciones de conformación tales como extrusión y coextrusión de película, lámina y fibra, así como moldeado por soplado, moldeado por inyección y moldeado rotativo. Las películas incluyen películas sopladas o fundidas formadas por extrusión monocapa, coextrusión o por laminación útiles como manguitos retráctiles, envoltorio retráctil, contracción de haces, película transparente, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, envases de comidas, bolsas de alto rendimiento, saquitos de alimentos, envases de alimentación cocinada y congelada, envases médicos, revestimientos industriales, membranas, etc., en aplicaciones de contacto con alimentos y no en contacto con alimentos. Las fibras incluyen hilado por fusión, hilado en solución y operaciones de fibra soplada en fusión para su uso en forma tejida o no tejida para fabricar filtros, tejidos para pañales, prendas médicas, geotextiles, etc. Los artículos extruidos incluyen revestimientos de tubos médicos, alambres y cables, geomembranas y cubiertas de estanques. Los artículos moldeados incluyen construcciones de una o varias capas en forma de botellas, depósitos, grandes artículos huecos, recipientes rígidos para alimentos y juguetes, etc.

Ejemplos

Debe entenderse que aunque la invención se ha descrito conjuntamente con las realizaciones específicas de la misma, la descripción anterior está destinada a ilustrar y no a limitar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán evidentes para los expertos en la técnica a la que pertenece la invención.

Por lo tanto, se exponen los siguientes ejemplos para proporcionar a los expertos en la técnica una descripción completa y una descripción de cómo fabricar y usar los compuestos de la invención, y no pretenden limitar el alcance de lo que los autores de la invención consideran como su invención.

En todos los ejemplos de más adelante, el metilaluminoxano (MAO) usado era una solución de MAO al 30 por ciento en peso en tolueno (típicamente 13,5 % en peso de Aluminio y 28,2 % en peso de MAO por RMN) disponible de Albemarle Corporation (Baton Rouge, LA). Se utilizó sílice Davison 948 deshidratada a 600 °C (gel de sílice) y está disponible de W. R. Grace, Davison Chemical Division (Baltimore, MD). Se utilizaron disolventes anhidros, exentos de oxígeno. La síntesis de $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_2$ se describe en la patente de EE.UU. n.º 6.388.155.

Preparación de $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$. El catalizador soportado comparativo (1-Me, 3-Bu Cp)₂ZrCl₂ se preparó como se describe en la patente de EE.UU. n.º 6.680.276.

Se añadió lentamente una solución 1,6 M de metil-litio y éter (184 ml, 0,294 mol) a una mezcla agitada de $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_2$ (60 g, 0,139 mol) y éter (600 ml) en un matraz de 2 l. Después de agitar durante 4 h, el éter se retiró lentamente con una purga de N₂, después los sólidos remanentes se extrajeron con cloruro de metileno. El disolvente se retiró para dar el producto (41 g, 0,105 moles).

Preparación del estearato de aluminio mezclado Snowtex®

Un vaso de precipitados de 4 l se cargó con estearato de aluminio (200 g) de Crompton Corporation (ahora Chemtura Corporation, Middlebury, CT), una suspensión al 30 % en peso de Snowtex® IPA-ST-ZL en isopropanol (164 g) de Nissan Chemical Industries Inc. (Houston, TX) y metanol (300 ml). La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y luego se secó hasta lodo con una purga de nitrógeno. Se aplicaron vacío y calor (108 °C) durante dos días para eliminar el disolvente residual. Los sólidos se trituraron y se tamizaron a través de un tamiz de malla n.º 25 para dar 20 % en peso de ayuda de flujo Snowtex® (Nissan Chemical Industries Inc., Houston, TX) como un polvo fino.

Preparación del catalizador A

Sílice Crosfield ES757 (741 g) (INEOS Silicas Limited, Warrington, Reino Unido), deshidratada a 600 °C, se añadió a una mezcla agitada (agitador cónico mecánico de hélice) de tolueno (2 l) y una solución al 30 % en peso de

metil aluminóxano en tolueno (874 g, 4,52 moles). La sílice se capturó con tolueno (200 ml) y después la mezcla se calentó a 90 °C durante 3 h. Posteriormente, los volátiles se eliminaron aplicando vacío y calor suave (40 °C) durante la noche, luego el sólido se dejó enfriar a temperatura ambiente. A una suspensión agitada de estos sólidos y tolueno (3 l), se añadió lentamente una solución de $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (16,8 g, 43,0 mmol) y tolueno (1 l) durante un período de 3 h. Después de 3 h adicionales, los volátiles se eliminaron aplicando vacío y calor suave (40 °C) durante la noche, luego el sólido se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Este catalizador se mezcló en seco brevemente con una mezcla de 20 % en peso de Snowtex® y 80 % en peso de estearato de aluminio (7,5 % en peso total de aditivo).

Preparación del catalizador B

10 Sílice Crosfield ES70 (741 g) (INEOS Silicas Limited, Warrington, Reino Unido), deshidratada a 600 °C, se añadió a una mezcla agitada (agitador cónico mecánico de hélice) de tolueno (2 l) y solución al 30 % en peso de metil-aluminóxano en tolueno (874 g, 4,52 moles). La sílice se capturó con tolueno (200 ml) y después la mezcla se calentó a 90 °C durante 3 h. Posteriormente, los volátiles se eliminaron por aplicación de vacío y calor suave (40 °C) durante la noche, después el sólido se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. A una suspensión agitada de estos sólidos y tolueno (3 l), se añadió lentamente una solución de $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (16,8 g, 43,0 mmol) y tolueno (1 l) durante un período de 3 h. Después de 3 h adicionales, los volátiles se eliminaron aplicando vacío y calor suave (40 °C) durante la noche, luego el sólido se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Los sólidos se mezclaron en seco brevemente con 82,48 g de una mezcla de 20 % en peso de SnowTex y 80 % en peso de estearato de aluminio.

20 Preparación de metil-aluminóxano soportado sobre Sílice (SMAO)

En un procedimiento típico, se añadió sílice (741 g), deshidratada a 600 °C, a una mezcla agitada (agitador cónico mecánico de hélice) de tolueno (2 l) y solución al 30 % en peso de metil-aluminóxano en tolueno (874 g, 4,52 mol). La sílice se capturó con tolueno (200 ml) y después la mezcla se calentó a 90 °C durante 3 h. Posteriormente, los volátiles se retiraron aplicando vacío y calor suave (40 °C) durante la noche, luego el sólido se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Preparación del catalizador C

30 A una suspensión de 4,5 mmol/g de metil-aluminóxano soportado sobre sílice (40 g) Davison 948, deshidratada a 600 °C, y pentano (300 ml) agitada con un agitador de hélice, se añadió lentamente una solución de $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (670 mg, 1,72 mmol) y tolueno. Después de agitar durante 18 h, la mezcla se filtró y se secó.

Polimerización con catalizador C

35 Estos catalizadores se ensayaron en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado continuo con un diámetro nominal de reactor de 35,6 cm (14"), un peso medio de lecho de aproximadamente 1.900 g, una velocidad de gas de aproximadamente 0,49 m/s (1,6 pies/s), velocidad de producción de aproximadamente 500 g/h. Se hizo funcionar el reactor a una presión de 2,1 MPa (300 psig), de la cual el etileno era 35 % en moles. El resto de gas se constituyó con hidrógeno, 1-hexeno y nitrógeno como se indica en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de polimerización

Catalizador	Cat. C
H ₂ conc. (ppm mol)	945
Hexeno conc. (% en mol)	0,444
Temperatura del reactor (°C)	79

Ejemplos 1 y 2

40 Los polímeros de los Ejemplos 1 y 2 se prepararon a partir de monómeros de etileno y buteno-1 en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa en continuo a escala piloto utilizando CAT A. El reactor se hizo funcionar a 70 °C y 1,19 MPa (170 psi) de presión parcial de etileno. El lecho fluidizado estaba constituido por gránulos de polímero y el peso medio del lecho era de 45,4 a 77,1 kg (100 a 170 lb). Durante la reacción, se añadió diestearato de aluminio al reactor como una suspensión al 20 % en peso en aceite mineral a concentraciones sobre una base de resina de 6 y 45 17 ppm en peso (partes por millón en peso). Las condiciones para fabricar polímeros de los Ejemplos 1 y 2 se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de polimerización de los Ejemplos 1 y 2.

ES 2 624 753 T3

Condición	Condiciones para el Ejemplo 1 de polímero	Condiciones para el Ejemplo 2 de polímero
Temp. del reactor (°C)	70	70
Presión parcial de etileno (MPa) ((psi))	1,19 (170)	1,19 (170)
Relación molar H ₂ /C ₂	0,00289	0,00413
Relación molar C ₄ /C ₂	0,036	0,039

5 Los gránulos del reactor de los Ejemplos 1 y 2 se mezclaron en seco con aditivos antes de ser combinados en un extrusor de un solo tornillo Davis-Standard de 6,35 cm (2,5") equipado con pasadores de mezcla y granulador sumergido a una velocidad de producción de aproximadamente 45,4 kg/h (100 lb/h). Los gránulos combinados de los ejemplos 1 y 2 se extruyeron después a película sobre una línea Gloucester de 6,35 cm (2,5") con una boquilla oscilante de 15,24 cm (6") y un anillo de aire de Future Design Inc. (Mississauga, Ontario, Canadá). La velocidad de producción era de aproximadamente 68 kg/h (150 lb/h (1,4 kg/h/cm) ((8 lb/h-pulgada) de circunferencia de boquilla)) y el espacio libre de la boquilla era de 1.143 μm (45 milésimas de pulgada). El calibre de la película era 25,4 μm (1 mil) y la relación de soplado (BUR) varió de 2,5 a 3,5. La altura de la línea de congelación (FLH) era típicamente de 10 50,8 a 61 cm (20 a 24"). La temperatura en boquilla era de aproximadamente 199 °C (390 °F).

15 La Tabla 4 compara las propiedades de los polímeros de los Ejemplos 1 y 2 con las propiedades de los siguientes polímeros de referencia: Borealis Borstar FB2230 (Borealis A/S, Viena, Austria). Dow DNDA7340 (The Dow Chemical Company, Midland, MI). Dow DYNH-1 (The Dow Chemical Company, Midland, MI). ExxonMobil LD103.09 (de Exxon Mobil Chemical Company, Houston, TX). Las películas de referencia se hicieron en condiciones similares en la misma línea de película.

Tabla 4: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 1 y 2 y de los polímeros de referencia

	Unidades	Ej. 1	Ej. 2	Borealis Borstar FB2230	Dow DNDA 7340	Dow DYNH-1	ExxonMobil LD103.09	Polímero producido utilizando Me ₂ Si(H ₄ In) ₂ ZrCl ₂	Polímero producido utilizando Me ₂ Si(H ₄ In) ₂ ZrCl ₂
Densidad	gramos/cm ³	0,9215	0,9220	0,9232	0,9230	0,9195	0,9202	0,9194	0,927
I ₂ (MI)	gramos/10 min	0,21	0,79	0,24	0,57	2,04	1,06	0,94	0,59
I ₂₁ (FI)	gramos/10 min	32,4	66,3	23,3	45,2	102,7	59,4	35,8	29,4
MFR	-	157	84	97	79	50	56	38	50
Mn	-	22.301	20.381	9.460	10.310	14.750	17.730	24.563	30.699
Mw	-	93.130	73.968	192.800	89.730	89.840	116.410	97.355	107.489
Mz	-	226.153	166.365		336.880	268.560	318.880	208.826	248.888
MWD (PDI) (Mw/Mn)	-	4,2	3,6	20,4	8,7	6,1	6,6	4,0	3,5
LCB (g' media vis. media)		0,6	0,70	~1,0	0,97	0,41	0,37	0,99	0,98
LCB (g' a MW de 100.000)		0,9	0,90	-	0,96	0,48	0,46	1,00	1,00
LCB (g' a MW 500.000)		0,71	0,74	-	0,98	0,25	0,25	0,89	0,89
Espacio libre en boquilla	μm (mil)	1.143 (45), 1.143 (45)	1.143 (45), 1.143 (45)		1.270 (50)	1.143 (45), 1.143 (45)	1143 (45)		762 (30), 1.524 (60)

ES 2 624 753 T3

	Unidades	Ej. 1	Ej. 2	Borealis Borstar FB2230	Dow DNDA 7340	Dow DYNH- 1	ExxonMobil LD103.09	Polímero producido utilizando Me ₂ Si(H ₄ In) ₂ ZrCl ₂	Polímero producido utilizando Me ₂ Si(H ₄ In) ₂ ZrCl ₂
BUR	-	2,5, 3,2	2,5, 3,2		2,5	2,5, 3,5	2,5		3,5, 2,5
Calibre	µm (mil)	53,85 (2,12), 53,09 (2,09)	49,78 (1,96), 53,09 (2,09)	-	49,53 (1,95)	50,04 (1,97), 50,29 (1,98)	50,04 (1,97)		52,07 (2,05), 52,83 (2,08)
Neblina	%	11, 9,6	6,3, 6,7		29,7	8,1, 7,54	11,3		10,7, 13,5
Neblina interna	%	1,20, 1,02	1,75, 1,94		2,23	1,09, 1,37	0,70		2,99, 3,27
Neblina interna normalizada	%/µm (mil)	0,57, 0,49	0,89, 0,93		1,14	0,55, 0,69	0,36		1,46, 1,57
Transparencia	%	59, 62	74, 70		1	36, 54	31		67, 66
Contracción Retromat en DM	%	64, 60	66, 60		75	75, 71	79		52, 64
Contracción Retromat en DT	%	5,0, 19,3	-7,5, 4,3		-10,8	-12,5, 3,3	2,8		4,5, -15,0
Contracción Retromat en Superficie	%	65, 68	63, 62		72	72, 72	79		54, 59
Tensión de contracción del plástico en DM	MPa	0,080, 0,074	0,065, 0,046		0,155	0,095, 0,083	0,167		0,029, 0,046
Tensión de contracción térmica en DM	MPa	0,548, 1,099	0,891, 1,074		rotura	0,697, 0,939	0,921		1,213, 1,216
Tensión de contracción térmica en DT	MPa	0,952, 1,110	1,008, 0,984		0,000	0,500, 0,761	0,708		1,335, 0,246
Resistencia a la fusión	cN	6,9	4,7	11,2	9,8	12,8	19,5		5,7
Endurecimiento por deformación		no	algo	no	no	sí	sí		
T75		83	81,6	95,1	90,3			81,6	88,2
T25		75,5	73,2	68,3	65,9			75,3	83,6
T75-T25		7,5	8,4	26,8	24,4			6,3	4,6

Ejemplo 3: Catalizador B

5 Como se muestra en este ejemplo, un polímero de una realización de la invención puede mejorar las propiedades ópticas de otros polímeros de LLDPE cuando está mezclado como un componente minoritario. En este ejemplo, se mezcló un polímero de una realización de esta invención a un 10 % (en peso) del producto final utilizando una disposición de mezcla en línea en una línea de película de Battenfeld Gloucester (Gloucester, MA). En esta disposición, los componentes de la mezcla se ponderaron por separado de acuerdo con la relación de mezcla y se añadieron a una cámara de mezcla, donde los componentes se mezclaron mediante agitación antes de que fueran descargados en una tolva de alimentación por encima de la extrusora. La línea estaba equipada con una extrusora de un tornillo de 6,35 cm (2,5"), una boquilla oscilante de 15,24 cm (6") y un anillo de aire de Future Design Inc. (Mississauga, Ontario, Canadá). La velocidad de producción era de 68 kg/h (151 lb/h (1,4 kg/h/cm) ((circunferencia

10

de boquilla (8 lb/h-pulgada) y el espacio libre en boquilla era 1.143 μm (45 mil). El calibre de la película era 25,4 μm (1 mil) y BUR se mantuvo constante a 2,5. FLH era típicamente 50,8 a 61 cm (20 a 24"). La temperatura en boquilla era de 199 °C (390 °F). La Tabla 5 muestra estas mejoras de la neblina para diferentes mezclas. Este polímero tiene una densidad de 0,9220 gramos/cm³, un MI (I₂) de 0,76 gramos/10 min y un MFR de 99,3. Se hizo utilizando CAT B en condiciones similares a las de los Ejemplos 1 y 2.

Tabla 5: Mejoras de neblina para LLDPE donde se añadió 10 % en peso de producto catalizado (C₄H₈)Si(C₅Me₄)(C₅H₄)ZrMe₂.

Catalizador	Calibre medio μm (mil)	Neblina de película (%)	Neblina interna (%)	Desgarro en DM (g/ μm) ((g/mil))	Desgarro en DT (g/ μm) ((g/mil))	Producción específica (g/(kw-h)) ((lb/hp-h))
100 % (1,3-Me, n-Bu-Cp) ₂ ZrCl ₂	24,638 (0,97)	19,6	1,54	9,52 (244)	13,85 (355)	6.849,2 (11,26)
90 % (1,3-Me, n-Bu-Cp) ₂ ZrCl ₂ / 10 % (C ₄ H ₈)Si(C ₅ Me ₄)(C ₅ H ₄)ZrMe ₂	24,638 (0,97)	3,4	0,97	9,28 (238)	18,80 (482)	7.366,2 (12,11)
100 % LL3001,63	24,892 (0,98)	11,0	2,27	14,86 (381)	22,97 (588)	8.996,4 (14,79)
90 % LL3001,63 / 10 % (C ₄ H ₈)Si(C ₅ Me ₄)(C ₅ H ₄)ZrMe ₂	25,146 (0,99)	9,7	1,94	10,69 (274)	25,35 (650)	8.619,3 (14,17)
100 % (C ₅ H ₄ -CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂ Hf(CH ₃) ₂	24,638 (0,97)	25,1	2,46	9,67 (248)	15,17 (389)	8.899,1 (14,63)
90 % (C ₅ H ₄ -CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂ Hf(CH ₃) ₂ / 10 % (C ₄ H ₈)Si(C ₅ Me ₄)(C ₅ H ₄)ZrMe ₂	25,4 (1,00)	7,2	1,92	9,32 (239)	19,07 (489)	9.154,6 (15,05)
100 % (C ₅ H ₄ -CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂ Hf(CH ₃) ₂	24,892 (0,98)	11,5	2,24	11,86 (304)	16,58 (425)	7.676,5 (12,62)
90 % (C ₅ H ₄ -CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂ Hf(CH ₃) ₂ / 10 % (C ₄ H ₈)Si(C ₅ Me ₄)(C ₅ H ₄)ZrMe ₂	25,4 (1,00)	6,5	1,79	9,32 (239)	20,44 (524)	7.974,5 (13,11)
100 % (C ₄ H ₈)Si(C ₅ Me ₄)(C ₅ H ₄)ZrMe ₂	25,146 (0,99)	8,7	0,84	0,98 (25)	12,64 (324)	13.035,4 (21,43)

10 Cuando un polímero de una realización de la invención se mezcla en otros polímeros de LLDPE como un componente minoritario, además del beneficio de mejorar las propiedades ópticas del polímero base, el polímero también mejora su resistencia al desgarro en DT, manteniendo en gran medida su resistencia al desgarro en DM sin cambios o causando pérdidas insignificantes o pequeñas. Por el contrario, cuando estos LLDPE se mezclan con HP-LDPE para mejorar las propiedades ópticas, la pérdida de tenacidad es drástica. Además, la mezcla de tales polímeros también mejora el rendimiento de extrusión de los polímeros de base, como se indica por el aumento en la producción específica (g/(kw-h)) ((lb/hp-h)), haciendo el procedimiento de extrusión más eficiente en energía.

Ejemplo 4

15 Los polímeros se prepararon a partir de monómeros de etileno (C₂) y buteno-1 (C₄) en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa continua a escala piloto utilizando (CH₂)₄Si(C₅Me₄)(C₅H₅)ZrMe₂ (CAT A). El reactor se hizo funcionar a temperaturas de 70 °C y 85 °C y presiones parciales de etileno de 1,19 MPa (170) y 1,54 MPa (220 psi). El lecho fluidizado estaba constituido por gránulos de polímero y el peso medio del lecho era de 45,4 a 77,1 kg (100 a 170 lb). Durante la reacción, se añadió diestearato de aluminio al reactor como una suspensión al 20 % en peso en

aceite mineral a concentraciones sobre una base de resina de 6 y 24 ppm en peso (partes por millón en peso). Se cambió la concentración de comonomero en el reactor; se registró su efecto sobre el producto y se muestra más adelante en las Tablas 7 y 8.

- 5 Con fines comparativos, se generó un polímero utilizando $(1\text{-Me, 3-Bu Cp})_2\text{ZrCl}_2$ como catalizador. El reactor se hizo funcionar a 85 °C y una presión parcial de etileno de 1,54 MPa (220 psi). La concentración de comonomero, buteno-1, se cambió de aproximadamente 1,4 % en moles a aproximadamente 4,6 % en moles, manteniéndose constantes otros parámetros del procedimiento. El índice de flujo de fusión (MI o I_2) del producto solo cambió de aproximadamente 2,0 a 0,9 g/10 min.

Tabla 6. Cambio de IM utilizando $(1,3\text{-Me, n-Bu-Cp})_2\text{ZrCl}_2$ como catalizador (Comparativo)

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (°C)	Presión parcial de etileno (MPa) ((psi))	Relación H ₂ /C ₂	Etileno (% en mol)	Buteno-1 (% en mol)	Relación C ₄ /C ₂	Product I_2 (g/10 min)	Densidad de producto (g/cm ³)
1	84,97	1,54 (220,29)	0,0003	65,51	1,40	0,0213	1,67	0,9230
2	84,99	1,55 (221,24)	0,0003	65,69	1,35	0,0206		
3	85,02	1,54 (219,73)	0,0003	65,34	1,33	0,0204		
4	84,98	1,53 (218,62)	0,0003	64,97	1,32	0,0204	1,93	0,9226
5	85,00	1,55 (221,23)	0,0003	65,64	1,32	0,0201		
6	84,99	1,55 (221,28)	0,0003	65,68	1,36	0,0206		
7	85,00	1,54 (220,17)	0,0003	65,51	1,41	0,0215	2,06	0,9330
8	85,03	1,54 (219,94)	0,0003	65,35	1,41	0,0215		
9	85,00	1,53 (218,70)	0,0003	65,04	1,40	0,0216		
10	84,98	1,53 (218,86)	0,0003	64,99	1,40	0,0216	1,90	0,9341
11	84,99	1,55 (221,53)	0,0003	65,75	1,41	0,0214		
12	85,01	1,55 (221,14)	0,0002	65,72	1,41	0,0215		
13	84,98	1,54 (220,57)	0,0002	65,60	1,41	0,0215	1,73	0,9347
14	85,06	1,53 (219,04)	0,0002	65,05	1,41	0,0217		
15	85,02	1,53 (218,27)	0,0002	64,89	1,41	0,0218		
16	85,01	1,53 (218,05)	0,0002	64,88	1,40	0,0216	1,54	0,9341
17	84,97	1,55 (220,70)	0,0002	65,39	1,42	0,0216		
18	85,04	1,55 (220,92)	0,0002	65,51	1,61	0,0245		
19	84,95	1,55 (220,91)	0,0002	65,46	1,26	0,0192	1,39	0,9333
20	85,08	1,53 (218,27)	0,0002	64,79	1,96	0,0301		
21	84,93	1,53 (217,84)	0,0002	64,77	2,30	0,0356		
22	84,84	1,57 (224,06)	0,0002	66,23	2,92	0,0439	1,31	0,9311
23	85,30	1,55 (220,91)	0,0002	65,44	3,42	0,0522		
24	84,91	1,53 (218,60)	0,0002	64,52	3,97	0,0610		
25	84,84	1,54 (220,58)	0,0002	65,72	4,47	0,0681	1,17	0,9255

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (°C)	Presión parcial de etileno (MPa) ((psi))	Relación H2/C2	Etileno (% en mol)	Buteno-1 (% en mol)	Relación C4/C2	Product I ₂ (g/10 min)	Densidad de producto (g/cm ³)
26	85,38	1,54 (219,43)	0,0002	65,24	4,55	0,0698		
27	84,85	1,51 (216,03)	0,0002	64,27	4,62	0,0720		
28	84,99	1,56 (223,20)	0,0002	66,08	4,53	0,0682	0,94	0,9195
29	84,99	1,55 (221,31)	0,0002	65,95	4,59	0,0696		
30	84,96	1,55 (222,07)	0,0002	65,90	4,58	0,0693		
31	85,07	1,54 (219,31)	0,0002	65,36	4,59	0,0704	0,85	0,9182
32	84,92	1,55 (220,94)	0,0002	65,73	4,55	0,0693		
33	85,01	1,55 (220,87)	0,0003	65,73	4,60	0,0699		
34	84,99	1,54 (220,55)	0,0003	65,54	4,58	0,0698	0,93	0,9180

Se usó $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (CAT A) para producir copolímero de etileno (C_2) y buteno-1 (C_4) en un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa en continuo a escala piloto. La temperatura del reactor estaba a 70 °C y la presión parcial del etileno en el reactor estaba a aproximadamente 1,05 MPa (150 psi). La concentración de comonomero, buteno-1, se cambió de aproximadamente 1,3 % en moles a aproximadamente 0,7 % en moles, manteniéndose constantes otros parámetros del procedimiento. Los resultados se muestran en la Tabla 7. El índice de fusión (MI o I₂) del producto cambió significativamente de aproximadamente 5 a 20 g/10 min.

5

Tabla 7. Cambio de MI utilizando $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (CAT A) como catalizador

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (°C)	Presión parcial de etileno (MPa) ((psi))	Relación H2/C2	Etileno (% en mol)	Buteno-1 (% en mol)	Relación C4/C2	Product I ₂ (g/10 min)
1	66,89	1,04 (149,11)	0,0031	44,57	1,34	0,0301	
2	36,35	1,06 (150,87)	0,0030	45,07	1,33	0,0298	4,98
3	51,15	1,08 (154,37)	0,0029	45,52	1,31	0,0287	
4	70,12	1,02 (146,13)	0,0028	43,18	0,93	0,0214	
5	70,00	1,05 (149,45)	0,0027	44,24	0,52	0,0119	
6	69,98	1,08 (154,75)	0,0030	45,82	0,53	0,0115	
7	69,97	1,06 (151,98)	0,0029	45,12	0,55	0,0120	
8	69,96	1,06 (151,65)	0,0029	45,06	0,56	0,0124	3,33
9	70,02	1,06 (151,81)	0,0029	45,03	0,60	0,0132	
10	70,02	1,06 (151,62)	0,0029	45,00	0,61	0,0137	
11	70,01	1,05 (149,30)	0,0029	44,26	0,62	0,0141	
12	70,02	1,03 (146,60)	0,0030	43,60	0,63	0,0143	
13	69,99	1,03 (147,00)	0,0029	43,66	0,59	0,0136	
14	70,02	1,04 (148,02)	0,0029	43,90	0,57	0,0131	6,14
15	70,04	1,04 (148,15)	0,0029	43,95	0,58	0,0132	
16	70,04	1,03 (147,77)	0,0028	43,84	0,70	0,0160	
17	69,97	1,04 (148,89)	0,0028	44,00	0,70	0,0160	
18	70,00	1,05 (149,86)	0,0029	44,43	0,71	0,0159	

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (°C)	Presión parcial de etileno (MPa) ((psi))	Relación H ₂ /C ₂	Etileno (% en mol)	Buteno-1 (% en mol)	Relación C ₄ /C ₂	Product I ₂ (g/10 min)
19	70,02	1,05 (149,44)	0,0029	44,29	0,71	0,0160	
20	70,00	1,05 (149,48)	0,0029	44,37	0,71	0,0159	16,41
21	70,01	1,05 (150,06)	0,0029	44,47	0,70	0,0158	
22	70,02	1,05 (149,90)	0,0029	44,52	0,71	0,0159	
23	70,04	1,05 (150,04)	0,0029	44,60	0,71	0,0159	19,70
24	69,99	1,05 (149,73)	0,0029	44,43	0,72	0,0161	
25	70,02	1,04 (148,84)	0,0028	44,18	0,76	0,0170	
26	70,01	1,05 (149,56)	0,0027	44,26	0,86	0,0193	19,98

5 Este experimento se repitió una vez más, utilizando también $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (CAT A) como catalizador, pero en condiciones de reactor algo diferentes. La temperatura del reactor era la misma a 70 °C, pero la presión parcial del etileno en el reactor era de 1,19 MPa (170 psi) y la relación H₂/C₂ era de aproximadamente 0,0040. El reactor produjo de manera constante un producto de índice de fusión de aproximadamente 1,0 (g/10 min) durante un período de tiempo prolongado antes de cambiar la concentración de comonomero, buteno-1, de aproximadamente 2,0 % en moles a aproximadamente 0,55 % en moles, manteniéndose constantes otros parámetros del procedimiento. Los resultados se muestran en la Tabla 8. El índice de fusión (MI o I₂) del producto cambió drásticamente de 1,0 a más de 100 g/10 min. Este nivel de cambio es muy significativo e inesperado de otros catalizadores de metalloceno tales como $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{In})_2\text{ZrCl}_2$ dado en el ejemplo comparativo.

10 Tabla 8. Cambio de MI utilizando $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (CAT A) como catalizador en condiciones de reacción algo diferentes

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (°C)	Presión parcial de etileno (MPa) ((psi))	Relación H ₂ /C ₂	Etileno (% en mol)	Buteno-1 (% en mol)	Relación C ₄ /C ₂	Product I ₂ (g/10 min)	Densidad de producto (g/cm ³)
1	69,99	1,17 (166,90)	0,0043	49,63	1,97	0,0398	1,06	0,9217
2	69,96	1,19 (169,27)	0,0041	50,25	1,94	0,0387		
3	69,99	1,20 (170,68)	0,0042	50,58	1,92	0,0379		
4	70,02	1,20 (171,23)	0,0042	50,76	1,91	0,0375	0,89	0,9217
5	70,05	1,19 (169,96)	0,0042	50,42	1,88	0,0372		
6	70,04	1,18 (168,85)	0,0042	50,11	1,87	0,0372		
7	69,97	1,19 (169,91)	0,0042	50,23	1,88	0,0373	0,95	0,9217
8	70,02	1,19 (169,44)	0,0042	50,38	1,87	0,0372		
9	70,04	1,17 (167,54)	0,0042	49,88	1,85	0,0374		
10	70,00	1,18 (169,18)	0,0042	50,22	1,88	0,0374	0,95	0,9219
11	70,10	1,18 (167,89)	0,0042	49,95	1,95	0,0391		
12	69,97	1,18 (168,13)	0,0042	50,00	1,96	0,0392		
13	70,01	1,19 (169,57)	0,0041	50,31	1,96	0,0389	0,97	0,9221
14	69,96	1,19 (170,48)	0,0042	50,53	1,98	0,0391		
15	70,02	1,19 (170,09)	0,0042	50,50	1,97	0,0390		
16	70,01	1,18 (168,75)	0,0042	50,22	1,96	0,0391	0,88	0,9216
17	69,99	1,20 (170,69)	0,0042	50,63	1,98	0,0390		
18	70,01	1,19 (170,48)	0,0042	50,60	1,98	0,0390		

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (°C)	Presión parcial de etileno (MPa) ((psi))	Relación H2/C2	Etileno (% en mol)	Buteno-1 (% en mol)	Relación C4/C2	Product I2 (g/10 min)	Densidad de producto (g/cm ³)
19	69,99	1,19 (170,17)	0,0042	50,49	1,98	0,0390	0,83	0,9213
20	70,03	1,19 (169,57)	0,0042	50,39	1,97	0,0391		
21	70,01	1,18 (168,50)	0,0041	50,10	1,95	0,0389		
22	70,00	1,19 (170,52)	0,0041	50,56	1,97	0,0389	0,80	0,9209
23	69,97	1,19 (169,99)	0,0041	50,61	1,97	0,0391		
24	69,94	1,20 (171,83)	0,0041	51,08	1,99	0,0389		
25	69,99	1,21 (172,83)	0,0041	51,10	2,00	0,0389	0,78	0,9204
26	70,04	1,19 (169,70)	0,0042	50,63	1,98	0,0392		
27	69,98	1,19 (170,21)	0,0042	50,44	1,98	0,0391		
28	70,02	1,19 (169,22)	0,0042	50,27	1,96	0,0390	0,77	0,9208
29	70,01	1,19 (169,60)	0,0041	50,39	1,81	0,0361		
30	69,95	1,20 (170,91)	0,0040	50,78	0,91	0,0180		
31	69,99	1,20 (171,78)	0,0039	50,92	0,59	0,0116	0,91	0,9221
32	70,02	1,19 (169,48)	0,0039	50,38	0,57	0,0113		
33	70,02	1,18 (167,94)	0,0038	50,05	0,57	0,0114		
34	70,09	1,18 (168,98)	0,0037	50,14	0,55	0,0110	2,56	0,9266
35	69,91	1,19 (170,01)	0,0037	50,81	0,54	0,0106		
36	70,01	1,20 (172,03)	0,0039	51,18	0,55	0,0108		
37	69,98	1,19 (170,23)	0,0040	50,80	0,54	0,0107	14,07	0,9359
38	70,03	1,19 (169,92)	0,0040	50,87	0,56	0,0110		
39	70,00	1,19 (169,47)	0,0040	50,55	0,55	0,0109		
40	70,00	1,19 (170,20)	0,0040	50,74	0,55	0,0108	51,41	0,9408
41	70,00	1,19 (170,15)	0,0040	50,75	0,56	0,0110		
42	70,01	1,19 (169,70)	0,0040	50,66	0,56	0,0111		
43	70,00	1,19 (169,36)	0,0040	50,56	0,56	0,0111	84,96	0,9432
44	69,95	1,20 (171,02)	0,0040	50,94	0,56	0,0109		
45	69,96	1,21 (172,51)	0,0041	51,32	0,57	0,0111		
46	69,98	1,21 (172,44)	0,0042	51,36	0,57	0,0112	129,30	0,9454

Ejemplo 5

5 Cuando se somete a extensión uniaxial, la viscosidad extensional de un polímero aumenta con la velocidad de deformación. La viscosidad extensional uniaxial transitoria de un polímero lineal puede predecirse como es conocido por los expertos en la técnica. El endurecimiento por deformación se produce cuando el polímero se somete a extensión uniaxial y la viscosidad extensional transitoria aumenta más de lo que se predice a partir de la teoría viscoelástica lineal.

10 Las Figuras 1 y 2 muestran endurecimiento por deformación a 150 °C de copolímeros de etileno/hexeno de una realización de la presente invención preparada utilizando un reactor en fase gaseosa a escala de laboratorio y CAT C como catalizador (Ejemplo 5 y Figura 2). Esto se compara con ExxonMobil LD103.09 (de ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX) (Figura 1). Las muestras se combinaron en un sistema Haake PolyLab (Thermo Fisher Scientific, Inc., Waltham, MA) y se soplaron en películas en un sistema de combinación Haake-Brabender (Thermo Fisher Scientific, Inc., Waltham, MA).

La Fig. 3 es un gráfico de MFR frente a MI para polímeros de realizaciones de la presente invención (utilizando $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ como catalizador) y polímeros comparativos. Como se ve a partir de esta Figura, polímeros de realizaciones de la presente invención satisfacen las siguientes relaciones: $MFR > (49,011 \times MI^{(-0,4304)})$ y $MFR > (57,18 \times MI^{(-0,4304)})$.

5 La Fig. 4 es un gráfico de la contracción Retramat frente a Fuerza del plástico en DM para películas fabricadas a partir de polímeros de realizaciones de la presente invención (utilizando $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ como catalizador) incluidos los Ejemplos 1 y 2, y películas comparativas. Como se ve a partir de esta figura, las películas de las realizaciones de la presente invención tienen generalmente una contracción Retromat de la superficie de más de 60 % y una tensión del plástico en DM de menos de aproximadamente 0,08 MPa.

10 La Fig. 5 es un gráfico de g' frente al peso molecular para polímeros de realizaciones de la presente invención (utilizando $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ como catalizador) y polímeros comparativos. Como se observa a partir de esta Figura, los polímeros de las realizaciones de la presente invención satisfacen las siguientes relaciones:

$$0,5 \leq g'_{media} \leq 0,9 \text{ y } M_w/M_n \leq 4,6.$$

15 Las expresiones, a menos que se especifique lo contrario, "consisten esencialmente en" y "que consiste esencialmente en" no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales, ya sean o no mencionados específicamente en esta memoria descriptiva, mientras tales etapas, elementos o materiales no afecten a las características básicas y nuevas de la invención, además, no excluyen las impurezas normalmente asociadas con los elementos y materiales utilizados.

20 En aras de la brevedad, sólo se describen en el presente documento explícitamente ciertos intervalos. Sin embargo, los intervalos desde cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite superior para citar un intervalo no citado explícitamente, así como intervalos desde cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier otro límite inferior para citar un intervalo no explícitamente citado, de la misma forma, intervalos desde cualquier límite superior se pueden combinar con cualquier otro límite superior para citar un intervalo no citado explícitamente. Además, dentro de un intervalo se incluye cada parámetro o valor individual entre sus parámetros finales aunque no se cite explícitamente. De este modo, cada parámetro o valor individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado con cualquier otro parámetro o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior, para citar un intervalo no explícitamente citado.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para mejorar la neblina de película de un polímero, comprendiendo dicho procedimiento: i) formar un polímero polimerizando etileno, un monómero de olefina que tenga de 3 a 8 átomos de carbono y, opcionalmente, uno o más monómeros de olefinas que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, en condiciones de polimerización en fase gaseosa, en presencia de un sistema catalizador que comprende un metaloceno puenteado cíclico activado por un activador, comprendiendo el activador un aluminóxano, un aluminóxano modificado o una mezcla de los mismos y un soporte, en donde el metaloceno puenteado cíclico es ciclotetrametilensilil(tetrametilciclopentadienil)-(ciclopentadienil)dimetil-circonio; y ii) mezclar 1 a 50 % en peso del producto polimérico con otro polímero que comprende monómeros de olefinas que tengan de 2 a 30 átomos de carbono.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el soporte comprende un óxido inorgánico de metal del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14.
3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el soporte comprende sílice, alúmina o sílice-alúmina.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el activador comprende metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO), o una combinación de los mismos y el soporte es sílice.
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sistema catalizador se forma combinando primero el activador con el soporte, y añadiendo después a ello el ciclotetrametilensilil(tetrametilciclopentadienil)-(ciclopentadienil)dimetil-circonio.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el sistema catalizador se forma combinando primero el MAO y la sílice, y añadiendo después a ello el ciclotetrametilensilil(tetrametilciclopentadienil)-(ciclopentadienil)dimetil-circonio.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el producto polimérico tiene una densidad de 0,910 a 0,945 g/cm³.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la cantidad del producto polimérico en la mezcla es de 5 % a 20 % en peso.

FIG. 1

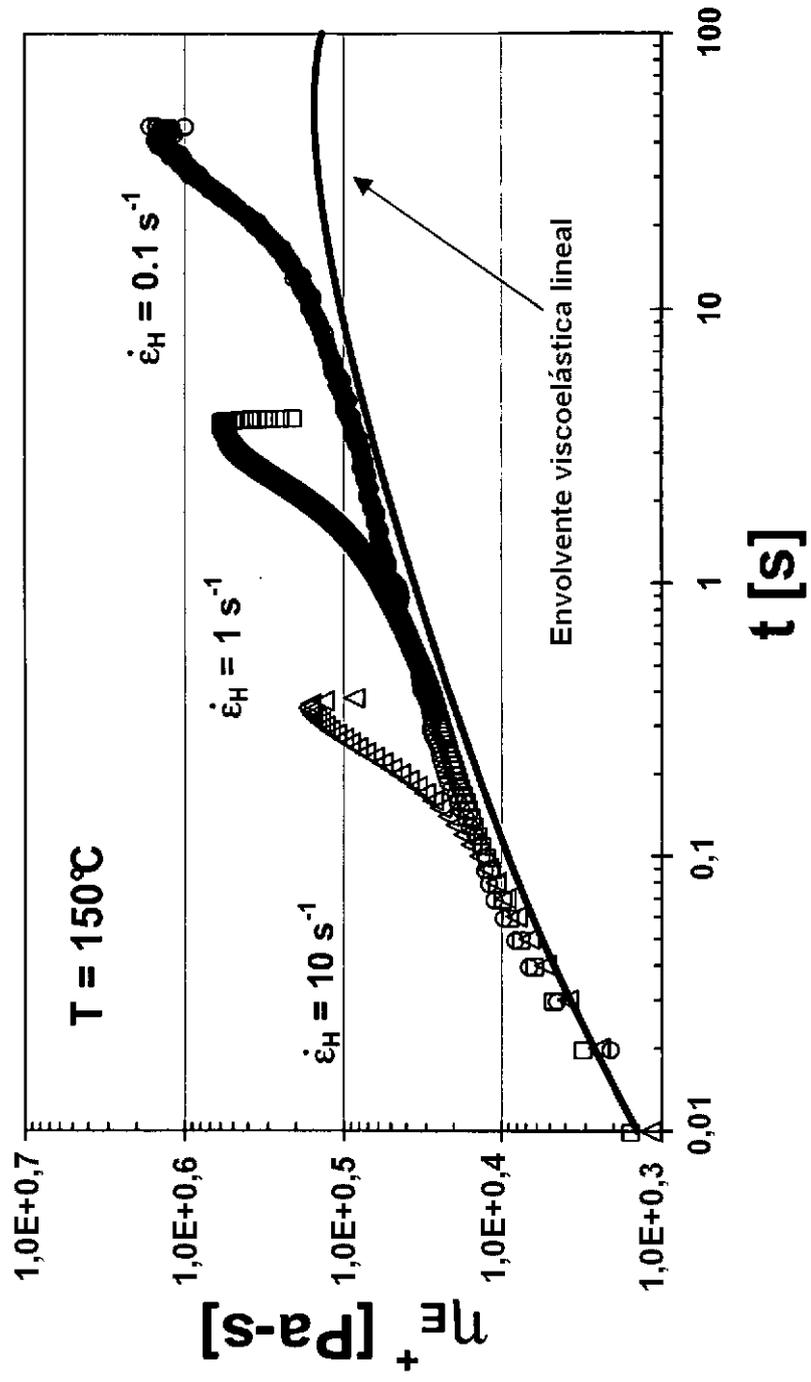


FIG. 2

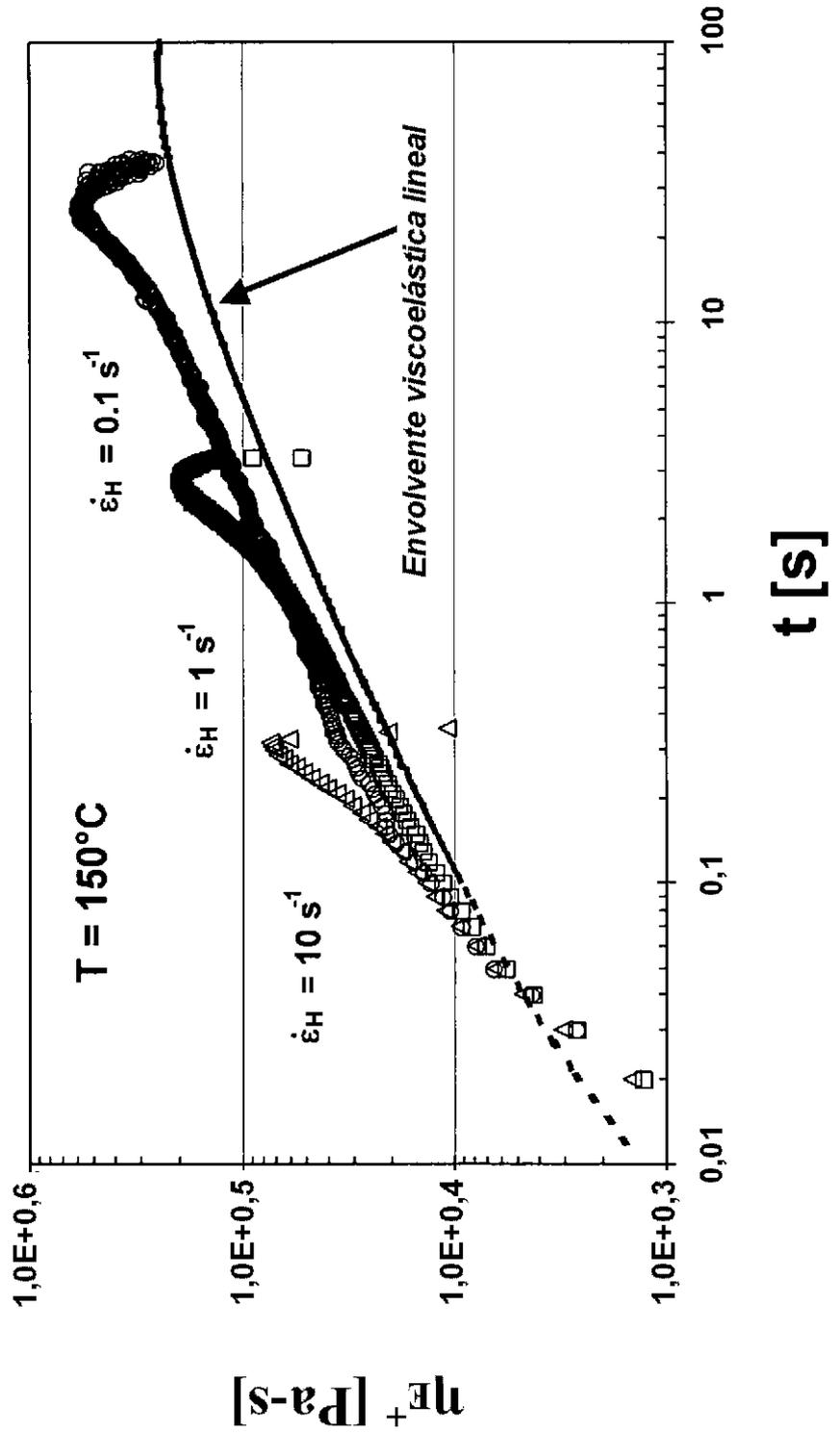


FIG. 3

MFR frente a MI

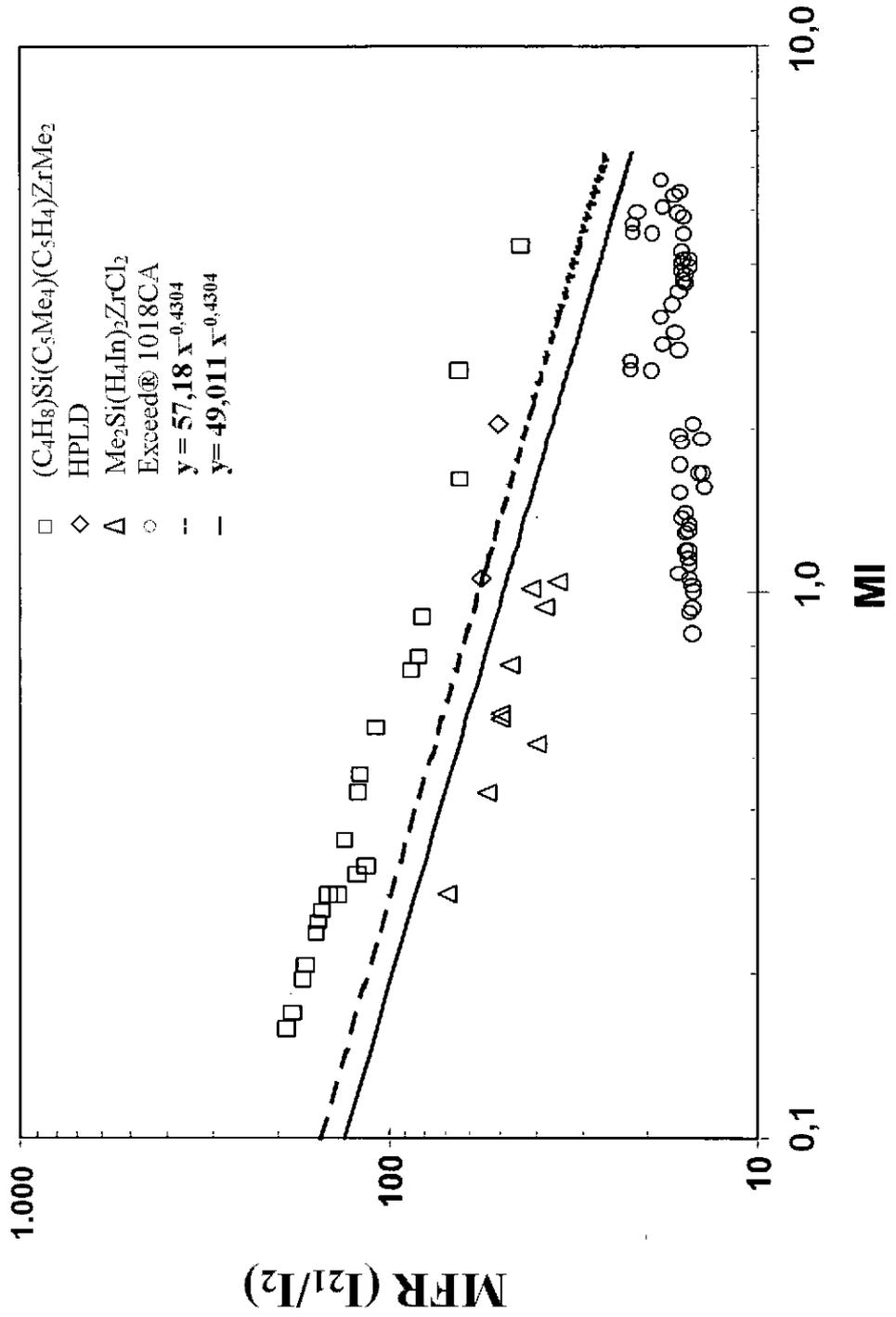


FIG. 4

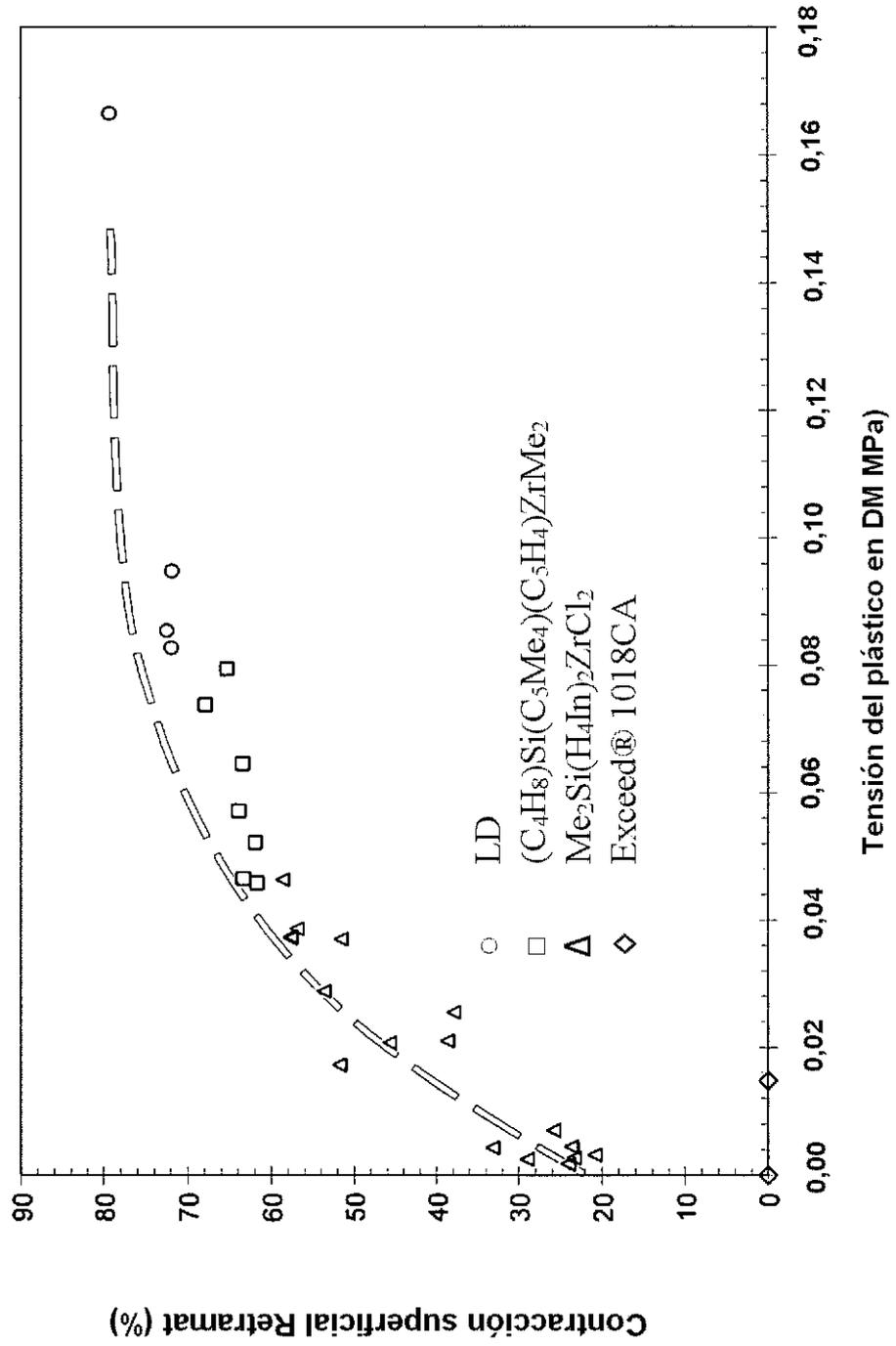


FIG. 5

